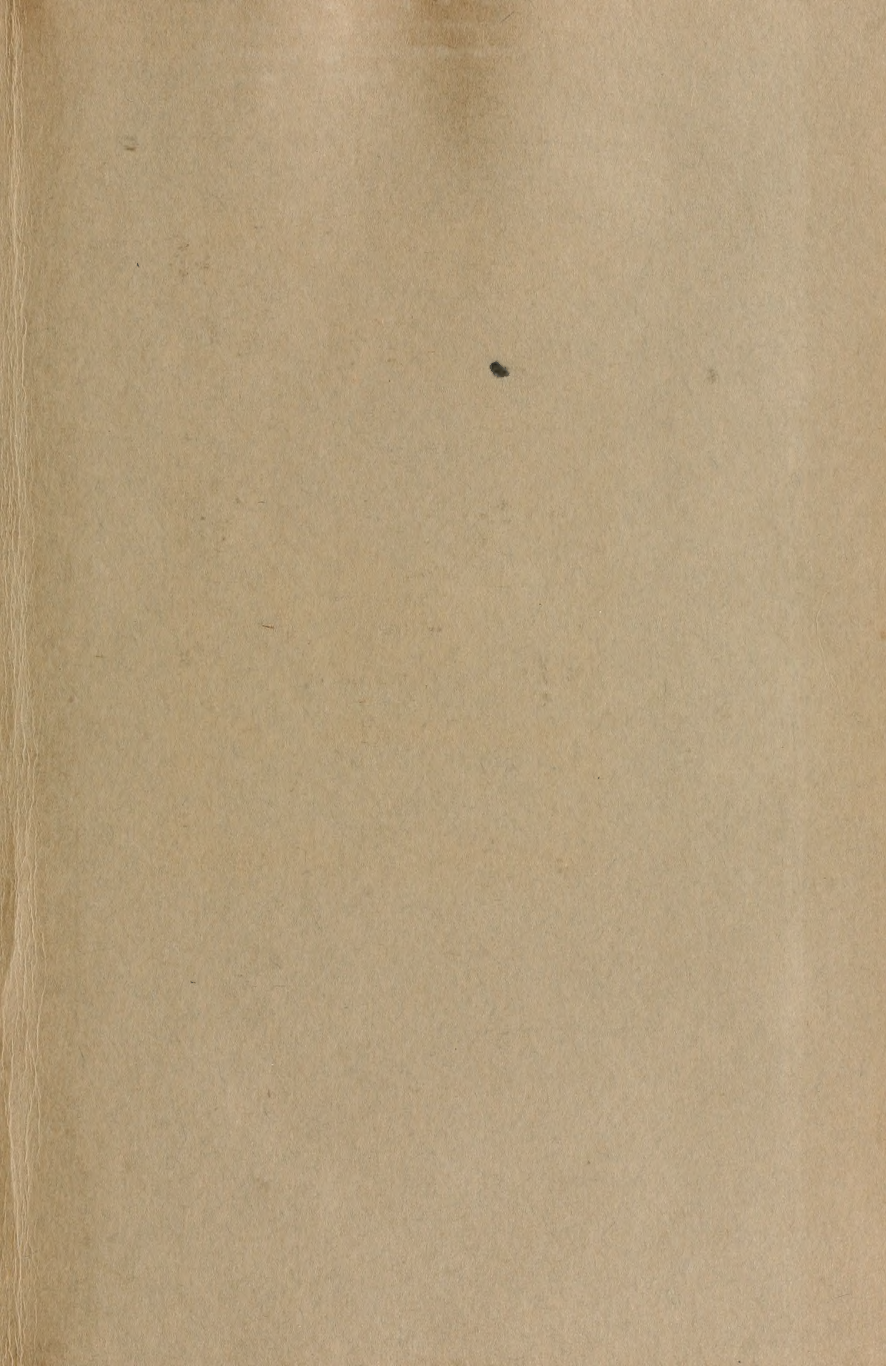
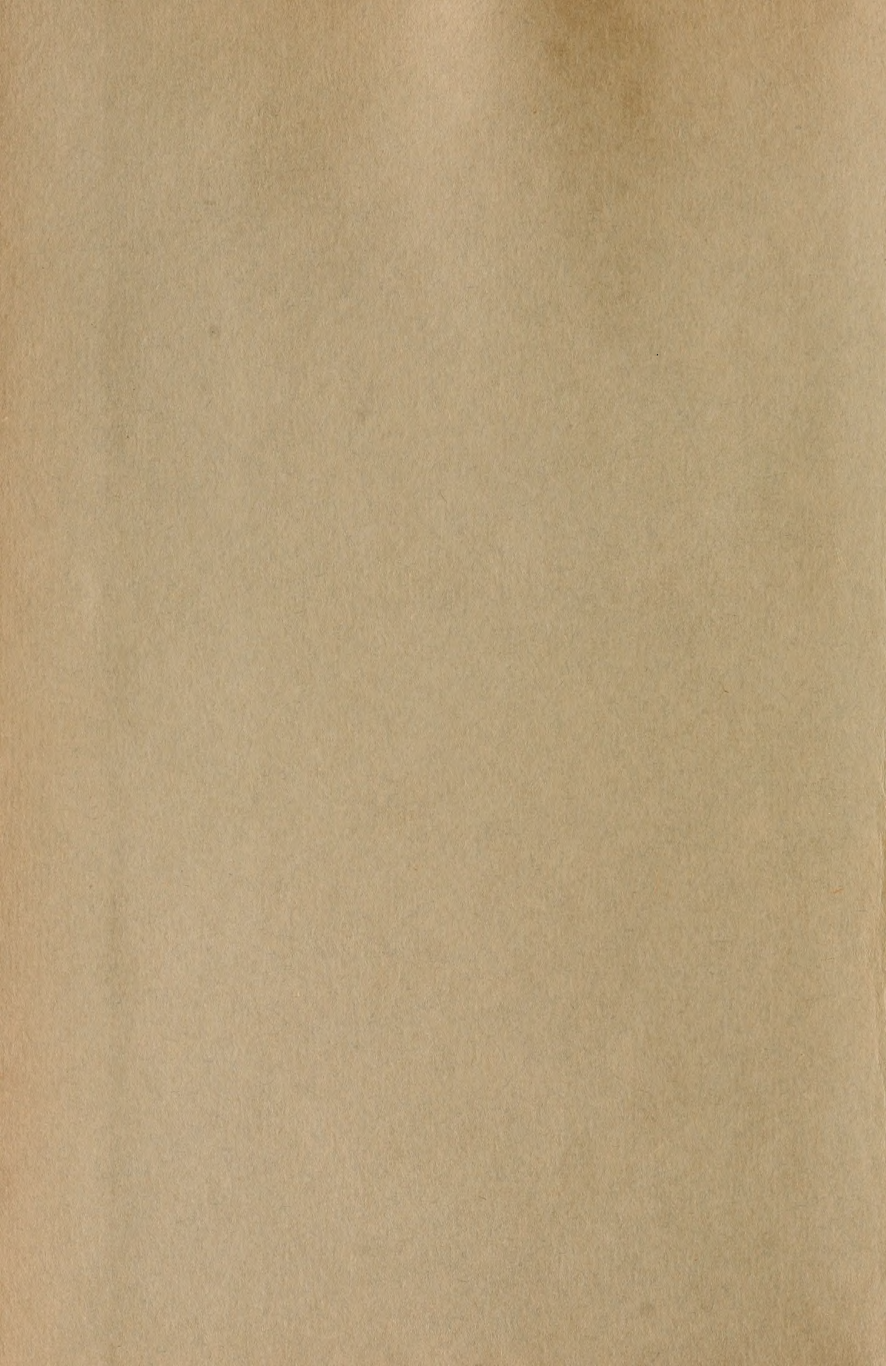




·BOSTON·PUBLIC·LIBRARY·
1819·ROBERT·CHARLES·BILLINGS·1899
From the income of the
Robert Charles Billings
Fund





ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

ERSTER ERGÄNZUNGSBAND.



ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

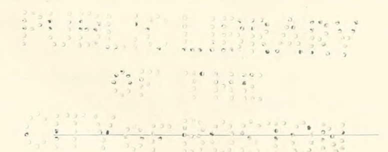
PAUL JACOBSON.



ERSTER ERGÄNZUNGSBAND,

ENTSPRECHEND DEM ERSTEN BANDE DES HAUPTWERKES.

SCHLUSSTERMIN FÜR DIE
VOLLSTÄNDIGE BERÜCKSICHTIGUNG DER LITTERATUR: 1. JULI 1899.



EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1901.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

VORWORT.

Das „Handbuch der organischen Chemie von F. Beilstein" erschien in erster Auflage während der Jahre 1880—1882. Seitdem ist es ein unentbehrliches Hülfsmittel für Jeden geblieben, welcher sich über den Stand unserer Kenntnisse von den organischen Verbindungen unterrichten will. Der ersten Auflage folgte eine zweite in den Jahren 1885—1889, eine dritte in den Jahren 1892—1899. Diese dritte Auflage stellt die letzte, von dem Begründer des Werkes selbst durchgeführte Bearbeitung dar. In dem ihr mitgegebenen Vorwort hat Herr F. Beilstein seinen Lesern bereits mitgetheilt, dass die Deutsche chemische Gesellschaft die Sorge für den zukünftigen Fortbestand des von ihm geschaffenen Handbuchs übernommen und sich zunächst entschlossen hat, Ergänzungsbände zur dritten Auflage herauszugeben [1]). Mit deren Bearbeitung beauftragt, möchte ich beim Abschluss des ersten Ergänzungsbandes kurz mittheilen, in welcher Weise und nach welchen Grundsätzen das neue Material gesammelt und geordnet ist.

Als der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft mich mit der Vorbereitung der „Ergänzungsbände" betraute (Ende des Jahres 1896), waren seit dem Erscheinen der ersten Lieferungen der dritten Auflage mehr als 4 Jahre verflossen, und die dritte Auflage war zu etwa zwei Drittel vollendet. Es wäre nicht möglich gewesen, den letzten Lieferungen der dritten Auflage die ersten Lieferungen der Ergänzungsbände im unmittelbaren Anschluss folgen zu lassen, wenn nicht Herr Beilstein seine unermüdliche Sammelthätigkeit auch für die bereits in dritter Auflage erschienenen Theile bis zum Jahresschluss 1896 fortgesetzt und alle seine Nachträge der Deutschen chemischen Gesellschaft für die Herausgabe der Ergänzungsbände zur Verfügung gestellt hätte. Diejenigen Angaben der Ergänzungsbände also, welche der wissenschaftlichen Litteratur bis zu dem genannten Zeitpunkt entnommen sind, rühren noch — mit wenigen Ausnahmen — von dem Begründer des Werkes selbst her. An dieser Stelle ihm nochmals Dank zu sagen für die grosse Erleichterung, welche er durch die Ueberlassung der von ihm gesammelten Nachträge der Fortführung seines Werkes schuf, ist mir Bedürfniss und Pflicht.

Seit dem Beginn des Jahres 1897 nun erfolgt die Sammlung des neu hinzukommenden Materials im engen Anschluss an die Berichterstattung des „Chemischen Centralblattes", welches seit diesem Zeitpunkt von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegeben wird. Die Mitarbeiter des Centralblattes

---

[1]) Vgl. hierüber die Protocolle der Generalversammlungen der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 13. Dec. 1895 (*B.* **28**, 3306), vom 18. Dec. 1896 (*B.* **29**, 3046) und vom 15. Dec. 1899 (*B.* **32**, 3708).

liefern aus den gleichen Arbeiten, über welche sie für das Centralblatt referiren, soweit diese Arbeiten geeigneten Stoff enthalten, Auszüge für das Handbuch, die dann im Redactionsbureau der Deutschen chemischen Gesellschaft geprüft, bearbeitet und systematisch geordnet werden.

Der in den beiden ersten Auflagen bezüglich der Auswahl der zu beschreibenden Verbindungen befolgte Grundsatz, nur analysirte Verbindungen aufzunehmen, ist nicht mehr streng festgehalten worden. Seine Durchführung verbietet sich schon deshalb, weil aus den Veröffentlichungen der heutigen Litteratur häufig gar nicht zu ersehen ist, ob die neu beschriebenen Verbindungen analysirt sind oder nicht. Es sind daher zuweilen auch solche Verbindungen aufgenommen worden, für welche von den Autoren nicht ausdrücklich angegeben ist, dass ihre Zusammensetzung analytisch controlirt wurde, oder deren Eigenschaften die Analyse bisher nicht zuliessen. Voraussetzung ist indess hierfür, dass sie durch physikalische Constanten oder durch Umsetzungen genau charakterisirt sind, und dass ihre Bildungsweisen bezw. Umsetzungen einen Zweifel an der für sie angenommenen Zusammensetzung unbegründet erscheinen lassen.

Bei der Excerpirung der Original-Litteratur ist vollständige Aufnahme der Angaben in Bezug auf das Vorkommen, die Bildungsweisen, die für den Chemiker wichtigsten physikalischen Eigenschaften und die chemischen Umsetzungen in knappster Form und soweit erstrebt, als es die Rücksicht auf den Raum zuliess. Eine gewisse Beschränkung aber erschien geboten, damit das Werk nicht einen gar zu unhandlichen Umfang annimmt; so sind Bildungsweisen und Umwandlungen, die für jedes Glied einer Körpergruppe gelten, bei den Homologen und Analogen im Allgemeinen nicht aufgeführt, sofern nicht besondere Gründe dafür sprachen. Wenn demnach die inhaltlichen Angaben des einzelnen Artikels nicht in allen Fällen das über die Verbindung Festgestellte vollständig registriren, so ist doch auf die Anführung aller Litteratur-Stellen [1]), welche zur Charakterisirung der Verbindung im obigen Sinne beitragen können, seit Beginn des Jahres 1897 besonderer Werth gelegt. In gleicher Art registrirte auch Herr Beilstein die Litteratur, soweit es sich um Bildungsweisen und physikalische Constanten handelt, fügte indess bei den Umwandlungen der Raumersparniss wegen die Citate in der Regel nicht hinzu, sondern überliess es dem Leser, den Artikel über das Product der Umwandlung nachzuschlagen, in welchem dann das gesuchte Citat als Beleg der entsprechenden Bildungsweise zu finden ist. Von diesem Gebrauch abzugehen, schien mir rathsam, damit der einzelne Artikel dem Benutzer des Werkes direct eine möglichst vollständige Sammlung aller Quellennachweise bietet, an deren Hand er sich leicht aus der Original-Litteratur die näheren Aufschlüsse über die behandelte Verbindung verschaffen kann. Denn einen Ersatz der Original-Arbeiten kann ein Handbuch niemals bieten; wohl aber soll es ein zuverlässiger und

[1]) Ueber Doppel-Veröffentlichungen vgl. S. VIII—IX.

bequemer Führer in die Original-Litteratur sein. Im Hinblick hierauf sind auch die Angaben über Darstellung neuerdings weniger ausführlich abgefasst und meist auf die Anführung des Princips beschränkt, da für das Nacharbeiten im Laboratorium doch fast stets die Originalarbeit zu Rathe gezogen werden muss. — Zahlreiche Hinweise wird man, wie im Hauptwerk so auch in den Ergänzungsbänden, auch auf die Litteratur bezüglich solcher physikalischer Eigenschaften, deren Untersuchung dem eigentlichen chemischen Laboratorium fern liegt, in Bezug auf analytische Methoden, technische Anwendungen, physiologisches Verhalten u. s. w. finden; doch liegt eine vollständige Sammlung aller solcher nicht zur rein chemischen Charakteristik der Verbindungen gehöriger Nachweise nicht im Plane des Werkes.

Die Hauptaufgabe der Ergänzungsbände ist es, die seit dem Erscheinen der dritten Auflage neu erworbenen Forschungsergebnisse für den Benutzer dieser Auflage übersichtlich zusammen zu stellen. Damit dieser Zweck erreicht werde, war es nöthig, den Gebrauch der Ergänzungsbände im Anschluss an das Hauptwerk thunlichst zu erleichtern, so dass der Benutzer des Hauptwerkes rasch die entsprechende Stelle des Ergänzungsbandes auffinden kann und umgekehrt. Wie das Hauptwerk, so gliedert sich daher auch das Ergänzungswerk in vier Bände, deren jeder die Nachträge für den entsprechenden Band des Hauptwerkes bringt. Zahlreiche Hinweise auf das Hauptwerk im Text und in den Seitenüberschriften — vgl. die Zeichen-Erklärung auf S. XXIV — werden, wie ich hoffe, eine möglichst rasche und sichere Auffindung der einander entsprechenden Stellen gewährleisten. Auch ist der leichteren Uebersicht wegen die Druckeinrichtung des Hauptwerkes — abgesehen von der Einführung einiger neuer Abkürzungen (vgl. das Verzeichniss S. XXIV) — beibehalten worden.

Damit die Beziehung zum Hauptwerk an jeder Stelle deutlich ersichtlich ist, musste das System des Hauptwerkes vollständig, die Nomenclatur grösstentheils beibehalten werden. Dass nun gerade das System einer gründlichen Umarbeitung bedarf, hat Herr Beilstein selbst in dem Vorwort zur dritten Auflage hervorgehoben. Die Erfüllung der hierauf bezüglichen Wünsche muss aber naturgemäss hinausgeschoben werden, bis eine neue Auflage in Angriff genommen wird. Die Ergänzungsbände können nur insoweit die jetzt empfundenen Uebelstände mildern, als sie auf Inconsequenzen der Anordnung durch passend angebrachte Hinweise aufmerksam machen.

Auch die Nomenclatur schliesst sich derjenigen des Hauptwerkes stets soweit an, dass eine Schwierigkeit im Auffinden der entsprechenden Artikel des Hauptwerks und Supplements nicht entstehen kann. Nach Möglichkeit ist ferner auf die in der periodischen Original-Litteratur gebräuchlichen Benennungen Rücksicht genommen, in der Fettreihe endlich fast durchgehends die zur Bezeichnung der aliphatischen Verbindungen so sehr bequeme Genfer Nomenclatur benutzt worden.

Die in die Namen eingefügten Stellungsbezeichnungen (Ziffern bezw. Buchstaben) sind stets derart angeordnet, dass ein Zweifel über ihre Zugehörigkeit nicht entstehen kann, wenn man die folgende Regel beachtet:

„Jedes ohne Klammer gesetzte Stellungszeichen bezieht sich auf ein unmittelbar folgendes Wortelement, jedes eingeklammerte Stellungszeichen auf ein unmittelbar vorhergehendes Wortelement.“

Beispiele: 1-Brom-2-Methylpropen $(CH_3)_2C:CHBr$,
1-Brombuten(2) $CH_3.CH:CH.CH_2Br$,
Butanon(3)-Säure(1) $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$,
3-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6) $CH_3.CH:C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$.

Auswahl der Litteratur. Die nach dem Original regelmässig zu berücksichtigenden Zeitschriften sind in der Uebersicht auf S. XXIII durch Cursiv-Druck hervorgehoben. Gegenüber denjenigen Zeitschriften, welche von Herrn Beilstein regelmässig excerpirt wurden, sind hinzugekommen:

Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie.
Archiv der Pharmacie.
Chemische Industrie.
Chemiker-Zeitung.
Elektrochemische Zeitung.
Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen.
Pharmaceutische Centralhalle.
Atti della reale Accademia dei Lincei.
Zeitschrift für angewandte Chemie.
„ „ Biologie.
„ „ Elektrochemie.
„ „ Krystallographie.

Dagegen ist weggefallen:

Buletinul societații de sciințe din Bucuresci.
Dingler's polytechnisches Journal.

Diejenigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen, welche nicht in den cursiv gedruckten Zeitschriften der auf S. XXIII gegebenen Uebersicht erscheinen, werden nach den Referaten des Chemischen Centralblattes citirt. Hervorgehoben sei ferner, dass nur solche Veröffentlichungen berücksichtigt werden, welche als Original-Abhandlungen der Autoren erscheinen, nicht aber die Mittheilungen, die in Sitzungsprotocollen enthalten sind.

Eine grössere Zahl von Autoren begnügt sich nicht damit, ihre Resultate an einer Stelle mitzutheilen, sondern bringt Veröffentlichungen über denselben Gegenstand an zwei oder gar drei Stellen, theils ziemlich gleichzeitig und gleichlautend, theils nach gewissen Zeitabständen unter Hinzufügung von Ergänzungen oder Berichtigungen und event. in ausführlicherer Fassung. Es giebt gewiss einzelne Fälle, in denen ein solches Verfahren vollberechtigt ist; in dem Umfang aber, den diese Doppel-Veröffentlichungen heute angenommen haben, sind sie sicherlich nicht berechtigt und geradezu als ein Misstand unserer Litteratur zu bezeichnen. Ich halte mich für verpflichtet dies hervorzuheben, indem ich auf die Folgen hinweise, die daraus für die Registrirung der Litteratur in Sammelwerken, wie das vorliegende, sich einstellen. Bei der Organisation, die zur Zeit

behufs Sammlung der neuen Forschungs-Ergebnisse für den „Beilstein“ getroffen ist (vgl. S. V—VI), muss die Bearbeitung nach derjenigen Veröffentlichung geschehen, welche zuerst erscheint und über die demnach zuerst im Centralblatt referirt wird. Erfolgt nun später eine Veröffentlichung an anderem Ort, so wird sie mit der früheren verglichen[1]) und findet lediglich in Bezug auf solche Stellen sowohl für das Centralblatt wie für „Beilstein“ Berücksichtigung, welche wesentliche Ergänzungen oder event. Berichtigungen bringen; dagegen bleibt für alle diejenigen Angaben, welche in der zweiten bezw. dritten Veröffentlichung eine wesentliche Bereicherung und Veränderung nicht erfahren, als Litteraturnachweis das Citat der ersten, häufig einen vorläufigen Charakter tragenden Veröffentlichung stehen. Die Autoren könnten nun vielleicht ein solches Verfahren der Redaction tadelnswerth finden und das Verlangen stellen, dass das Citat der neuen Veröffentlichung auch an allen denjenigen Stellen gebracht wird, für welche die neue Veröffentlichung die gleichen oder nur unwesentlich vervollständigten bezw. ausführlicher gefassten Angaben bringt, die schon in der älteren Veröffentlichung enthalten sind. Solchen Ansprüchen gegenüber ist zu erwidern, dass ihre Berücksichtigung einen Zuwachs der redactionellen Arbeiten bedingen würde, von dessen Grösse die Autoren schwerlich die richtige Vorstellung haben; in der That würde diese Arbeit bei der derzeitigen Ausstattung der Redaction mit Hülfskräften kaum zu bewältigen, ihre Ausführung also ohne Vertheuerung des redactionellen Apparats nicht möglich sein. Es würde aber auch geradezu eine Ungerechtigkeit begangen werden, wenn die Redaction den Publicationen derjenigen Autoren, welche ihre Arbeiten einmal in unfertiger, ein zweites Mal in halbfertiger und ein drittes Mal endlich in abgerundeter Form veröffentlichen, drei Mal so viel Zeit zuwenden wollte, als den gleich inhaltreichen Veröffentlichungen derjenigen Autoren, die sich mit einmaliger Mittheilung in abgerundeter Form begnügen. Wer also durch mehrfach wiederholte Veröffentlichungen über eine und dieselbe Arbeit die Aufmerksamkeit seiner Zeitgenossen besonders zu fesseln sich bestrebt, muss es sich gefallen lassen, wenn in die Sammelwerke häufig gerade das Citat derjenigen Publication übergeht, welche er von der Nachwelt am wenigsten beachtet zu sehen wünscht. Auf diese Verhältnisse einmal nachdrücklich hinzuweisen, schien mir im Interesse unserer sonst so übersichtlichen Litteratur geboten. Vielleicht trägt dieser Hinweis dazu bei, die Zahl der Doppelveröffentlichungen auf solche Fälle zu beschränken, in denen ihre Berechtigung anerkannt werden muss. Am sichersten freilich würde dieses Ziel erreicht werden, wenn die Redactionen der

[1]) Diese Vergleichung ist eine recht mühsame und zeitraubende Arbeit. Sie könnte wesentlich erleichtert werden, wenn die Herren Autoren sowohl der Redaction des Chemischen Centralblattes (Leipzig, Gustav Adolfstrasse 14 I) wie des „Beilstein“ (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) je einen Sonderabdruck zusenden würden, in welchem das neu Hinzugekommene roth bezeichnet ist. Auch Herrn Dr. M. M. Richter (Karlsruhe i./B., Ettlinger Strasse 67) würde, wie ich in seinem Namen mittheile, für die Fortführung seines „Lexikons der Kohlenstoffverbindungen“ der Empfang derart bezeichneter Sonderabdrücke sehr erwünscht sein.

Zeitschriften allgemein die Wiederholung schon publicirter Ergebnisse nicht zulassen würden, sofern sich eine solche nicht durch stichhaltige Gründe rechtfertigen lässt.

Eine wesentliche Neuerung gegenüber dem Hauptwerk besteht in der Berücksichtigung der Patent-Litteratur, und zwar an der Hand der deutschen Patentschriften. Seit dem 1. Januar 1897 werden diese regelmässig in derselben Weise wie die wissenschaftlichen Veröffentlichungen im Anschluss an die entsprechenden Referate des Centralblattes bearbeitet. Auch die ältere Patent-Litteratur ist — soweit sie in P. Friedlaender's „Fortschritten der Theerfarbenfabrication" (Th. I: Berlin 1888; Th. II: 1891; Th. III: 1896; Th. IV: 1899) enthalten ist — auf Angaben durchgesehen, welche zur Aufnahme in das Handbuch geeignet erscheinen. Damit hat also die gesammte deutsche Patent-Litteratur seit dem Inkrafttreten des deutschen Patentgesetzes Berücksichtigung gefunden. Freilich konnte die Auswahl der aufzunehmenden Angaben nur eine beschränkte bleiben. Man wird vom „Beilstein" nicht erwarten dürfen, dass er etwa eine jede Azocombination, die in den Patenten erwähnt ist, registrirt. Solche Angaben würden nicht einem allgemein-wissenschaftlichen Interesse dienen und müssen Specialwerken vorbehalten bleiben. Von den Producten, welche in der Patent-Litteratur besprochen sind, wurden vielmehr nur diejenigen aufgenommen, welchen eine Charakterisirung in ähnlicher Weise, wie sie in wissenschaftlichen Publicationen üblich ist, zu Theil geworden ist. In einer sehr grossen Zahl von Patentschriften — namentlich denjenigen, die auf die Farbstoff-Industrie Bezug haben — ist eine solche Charakterisirung der Producte nicht zu finden; vielmehr beschränkt sich die Charakterisirung vielfach im Wesentlichen auf die Angabe derjenigen Eigenschaften, welche den technischen Werth erläutern sollen. Diese Producte sind als solche nicht aufgenommen und können in sehr vielen Fällen schon deshalb überhaupt nicht aufgenommen werden, weil sich ihre Zusammensetzung nicht beurtheilen lässt, ihnen also ein bestimmter Ort im Handbuch gar nicht zugewiesen werden kann. Wohl aber glaubte ich mannigfachen Interessen zu dienen, wenn ich in solchen Fällen bei den Ausgangsmaterialien Hinweise darauf aufnahm, dass sie für gewisse, technisch wichtige Reactionen Anwendung bezw. Prüfung gefunden haben. Man findet demgemäss häufig Hinweise wie:

Verwendung für Azofarbstoffe: D.R.P. Nr. ....
„ „ Triphenylmethanfarbstoffe: „ „ .... u. s. w.,

wird aber nicht erwarten, hier alle Patentschriften angeführt zu sehen, in denen die betreffende Verbindung unter vielen anderen Analogen als für den bezeichneten Zweck verwendbar genannt wird, sondern nur diejenigen suchen dürfen, in welchen ihre Verwendung als neu oder besondere Vorzüge bietend hervortritt.

Schluss-Termine. Auf dem Titelblatt eines jeden Ergänzungsbandes findet man den Termin angegeben, bis zu welchem die Litteratur für den betreffenden Band vollständig bearbeitet ist, im Journal-Abkürzungsverzeichniss (vgl. für Bd. I: S. XXIII), ferner die entsprechenden Band- und Seiten-Zahlen der einzelnen Zeitschriften. Für den ersten Ergänzungsband ist der

1. Juli 1899 Schlusstermin, für den zweiten: 1. Januar 1901, für den dritten voraussichtlich 1. Juli 1902, für den vierten voraussichtlich 1. Juli 1903. Die Aufnahme der Litteratur wird auch während des Druckes nach Möglichkeit — jedoch ohne Gewähr für Vollständigkeit — noch fortgesetzt, soweit dem nicht erhebliche redactionelle Schwierigkeiten entgegenstehen. Das Datum der Correctur findet man in den Seitenüberschriften verzeichnet. Der auf dem Titelblatt mitgetheilte Schlusstermin giebt also an, bis zu welchem Zeitpunkt die Litteratur vollständig berücksichtigt sein soll; das in der Seitenüberschrift verzeichnete Datum giebt an, bis wann die Litteratur äussersten Falles berücksichtigt sein kann.

Berichtigungen. Berichtigungen von wichtigeren Druckfehlern oder irrthümlichen Angaben des Hauptwerkes, soweit sie der Redaction zur Kenntniss gekommen sind, findet man an der entsprechenden Stelle der Ergänzungsbände aufgeführt. Die Berichtigungen zu den Ergänzungsbänden selbst und diejenigen zum Hauptwerk, welche erst nach Drucklegung der entsprechenden Stellen der Ergänzungsbände bekannt geworden sind, werden in besonderen Verzeichnissen am Schluss der einzelnen Bände mitgetheilt. Es kann nicht häufig genug darum gebeten werden, dass die Benutzer des Werkes alle Versäumnisse und Fehler, welche sie bemerken, der Redaction zur Kenntniss bringen. Für zahlreiche Einsendungen dieser Art spreche ich hier meinen Dank aus; besonders hervorheben muss ich, ebenso wie Herr Beilstein im Vorwort zur 3. Auflage, die Fürsorge, welche Herr Dr. M. M. Richter in Karlsruhe der Zuverlässigkeit des Werkes angedeihen lässt, indem er auch die Angaben der Ergänzungsbände systematisch mit den von ihm für sein treffliches „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ gesammelten Angaben vergleicht.

Indem ich diese Erläuterungen über Zweck, Entstehung und Bearbeitung der „Ergänzungsbände“ mit dem Wunsche, dass letztere sich als brauchbar erweisen mögen, schliesse, kann ich es mir nicht versagen, allen denjenigen wärmsten Dank zu sagen, deren Arbeit zum Zustandekommen des Werkes beiträgt. Wie sehr Herr Beilstein daran betheiligt ist, wurde oben bereits hervorgehoben. Desgleichen wurde schon erwähnt, dass die Herren Mitarbeiter des „Chemischen Centralblatts“ seit Beginn 1897 sich der oft recht mühsamen Arbeit unterziehen, die Auszüge aus der Original-Litteratur für das Handbuch zu liefern. Bei der Bearbeitung der einlaufenden Auszüge, ihrer Controle und der Zusammenstellung für den Druck unterstützt mich seit etwa zwei Jahren Herr Dr. B. Prager in trefflichster Weise. Die Herren Dr. M. Krüger (jetzt in Breslau) und Dr. F. Sachs haben sich um die Uebertragung der von Herrn Beilstein noch gesammelten Nachträge in den jetzt eingerichteten Zettelkatalog der organischen Verbindungen, Herr Dr. R. Stelzner endlich um die Bearbeitung der älteren Patent-Litteratur verdient gemacht.

Berlin, im März 1901.

Paul Jacobson.

Mitarbeiter

des

Chemischen Central-Blattes

(Redacteur: Prof. Dr. R. Arendt in Leipzig),

welche Auszüge für die

Ergänzungsbände

geliefert haben, waren in dem Zeitraum vom 1. Januar 1897 bis 1. April 1901 die Herren:

Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig.
Dr. W. Böttger in Leipzig.
Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga.
Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg.
Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B.
Dr. Haefcke in Cassel.
Dr. A. Hafner in Berlin.
Dr. R. Hefelmann in Dresden.
J. Hazard in Leipzig.
Dr. Helle in Leipzig.
Dr. A. Hesse in Leipzig.
Dr. O. Lutz in Riga.
Dr. L. Mai in Berlin.
Dr. Rich. Jos. Meyer in Berlin.
Dr. F. Muhlert in Elberfeld.
Dr. S. Pinkus in London.
Dr. Th. Posner in Greifswald.
Dr. B. Prager in Berlin.
Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin.
Dr. B. Rassow in Leipzig.
Dr. W. Roth in Breslau.
Dr. O. Ruff in Berlin.
Reg.-Rath Dr. U. Sachse in Berlin.
Dr. W. Schmitz-Dumont in Tharandt.
Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig.
Dr. H. v. Soden in Leipzig.
Dr. R. Stelzner in Berlin.
Rector Dr. V. Wachter in Ingolstadt.
Dr. R. Woy in Breslau.

INHALT.

Ergänzungen zur Einleitung.

Bestimmung des Molekulargewichtes von gelösten Körpern.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Verhalten der organischen Körper gegen Reagentien.

Specieller Theil.

Fettreihe.

Seite

I. Kohlenwasserstoffe.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. VI.*)

II. Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. VI—VII.*)

III. Nitroso- und Nitro-Derivate.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. VII.*)

IV. Alkohole.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. VIII—X.*)

V. Einfache u. gemischte Aether.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. X—XI.*)

VI. Ester.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XI—XII.*)

XII. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

XIII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

XIV. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

XV. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

XVI. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

XVII. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIV.*)

XVIII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.

XIX. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

XX. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

XXV. Schwefelderivate der Säuren.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXV.*)

XXVI. Selenderivate der Säuren.

XXVII. Aldehyde.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVI.*)

XXVIIa. Aldazine.

XXVIII. Aldoxime.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVI—XXVII.*)

XXIX. Ketone.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVII—XXIX.)

XXX. Ketazine.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIX.)

XXXI. Ketoxime.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIX.)

XXXII. Zuckerarten und Kohlehydrate.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIX—XXXI.)

XXXIII. Basen mit einem Atom Stickstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXI.)

XXXIV. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXI—XXXII.)

XXXV. Basen mit drei Atomen Stickstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXII.)

XXXVI. Basen mit vier Atomen Stickstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXII.)

XXXVII. Aminoalkohole.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXII.)

XXXVIII. Aminosäuren.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXII—XXXIII.)

XXXVIIIa. Hydroxylaminosäuren.

XXXVIIIb. Isonitraminsäuren, Nitrosohydroxylaminosäuren.

XXXVIIIc. Hydrazinosäuren und verwandte Säuren.

XXXIX. Cyansäuren.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIII—XXXIV.)

XXXX. Rhodansäuren.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIV.)

XXXXII. Aminoaldehyde.

XXXXIIa. Hydrazinoaldehyde.

XXXXIII. Aminoketone.

XXXXIIIa. Hydroxylaminoketone.

XXXXIV. Säureamide.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIV—XXXVII.)

XXXXV. Säurenitrile (Cyanide).

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXVII—XXXIX.)

XXXXVI. Isonitrile, Carbylamine.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.)

XXXXVIa. Säurehydrazide.

XXXXVIb. Säureazide.

XXXXVII. Amidoxime.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.)

XXXXVIII. Iminoäther NH:CR.OR$_1$ und Iminohydrine NH:CR.OH.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.*)

XXXXIX. Diazoverbindungen.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.*)

XXXXIXa. Triazanderivate und Triazenderivate (Diazoamidoverbindungen).

L. Phosphorverbindungen.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX—XXXX.*)

LI. Arsenverbindungen.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXX.*)

LII. Antimon- und Wismuthverbindungen.

LIII. Bor- und Siliciumverbindungen.

LIV. Metallorganische Verbindungen.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXX—XXXXI.*)

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

I. Verzeichniss der Litteratur-Quellen mit ihren Abkürzungen für das Hauptwerk und die Ergänzungsbände.

(Die für die Ergänzungsbände seit 1. Januar 1897 [s. Vorwort, S. V—VI, VIII—IX] regelmässig und im Original benutzten Zeitschriften sind durch Cursivdruck kenntlich gemacht.)

Abkürzung	Titel	Für den I. Ergänzungsband vollständig bearbeitet bis
A.	*Liebig's Annalen der Chemie*	**307**, 246
A. ch.	*Annales de chimie et de physique*	[7] **17**, 288
Am.	*American chemical Journal*	**21**, 544
Am. Soc.	*Journal of the American chemical Society*	**21**, 556
A. Pth.	*Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*	**42**, 466
Ar.	*Archiv der Pharmacie*	**237**, 240
B.	*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*	**32**, 1864
Bl.	*Bulletin de la société chimique de Paris*	[3] **21**, 608
Bulet.	Buletinul societații de sciințe din Bucuresci.	
C.	*Chemisches Centralblatt*	**1899** II, 352
C. r.	*Comptes rendus de l'Académie des sciences*	**128**, 1618
Ch. J.	*Chemische Industrie.*	**22**, 276
Ch. Z.	*Chemiker-Zeitung* (*Cöthen*)	**23**, 580
Chem. N.	*Chemical News*	**79**, 300
D.	DINGLER's Polytechnisches Journal.	
D.R.P.	Patentschrift des Deutschen Reiches.	
El. Ch. Z.	*Elektrochemische Zeitschrift*	**6**, 67
Fr.	(*Fresenius'*) *Zeitschrift für analytische Chemie*	**38**, 400
Frdl.	FRIEDLÄNDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrication (Berlin, SPRINGER).	
G.	*Gazzetta chimica italiana*	**29** I, 347
Gm.	L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Band 1—4 (1848—1870) u. Supplementband 1—2 (1867—1868).	
Grh.	GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bde. (1853—1856).	
H.	(*Hoppe-Seyler's*) *Zeitschrift für physiologische Chemie*	**27**, 462
J.	Jahresbericht der Chemie.	
J. pr.	*Journal für praktische Chemie*	[2] **59**, 596
J. Th.	Jahresbericht der Thierchemie.	
L. V. St.	*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*	**51**, 480
M.	*Monatshefte für Chemie*	**20**, 423
P.	POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie	
P. C. H.	*Pharmaceutische Centralhalle*	**40**, 406
P. Ch. S.	*Proceedings of the Chemical Society*	**15**, 180
Ph. Ch.	*Zeitschrift für physikalische Chemie*	**29**, 192
R.	*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*	**18**, 232
R. A. L.	*Atti della reale Accademia dei Lincei* (*Rendiconti*)	[5] **8** I, 618
Soc.	*Journal of the chemical Society of London*	**75**, 661
W.	*Annalen der Physik* (*Wiedemann*)	N. F. **68**, 368
Z.	Zeitschrift für Chemie.	
Z. a. Ch.	*Zeitschrift für anorganische Chemie*	**21**, 88
Z. Ang.	*Zeitschrift für angewandte Chemie*	**1899**, 632
Z. B.	*Zeitschrift für Biologie*	**38** (N. F. **20**), 226
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	
Z. Kr.	*Zeitschrift für Krystallographie*	**31**, 320
Ж.	*Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft*	**31**, 477

☛ **Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850—1899 s. im Text S. 9.**

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_4 = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. von BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie).
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.
i. D. = im Dampf.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage. Vier Bände. Hamburg und Leipzig. 1893—1899).

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.
2. Die in *Klammern gesetzten*, *cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.
3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer*: {..}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.
4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.
5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursivschrift gesetzt.

ERGÄNZUNGEN ZUR EINLEITUNG.

Bestimmung des Molekulargewichtes von gelösten Körpern

(*S. 2—5*).

Litteratur: H. Biltz: Praxis der Molekelgewichtsbestimmung (Berlin 1897).

1. *Kryoskopische Methode.*

Molekulare Depression für verschiedene Lösungsmittel (1 Gramm-Molekül gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel):

Aethylenbromid[14]	118,0	Essigsäure[16]	39,0
Anilin[3]	58,7	Methyloxalat[8]	52,9
Benzol[16]	50,0	Naphtalin[5, 10, 11]	68,5
Bromoform[2]	144,0	Nitrobenzol[7]	69,1
p-Bromtoluol[6]	82,1	Phenanthren[9]	120,0
Dimethylanilin[4]	58,0	Phenol[15]	72,0
Diphenyl[15]	79,4	Veratrol[1]	63,8
Diphenylmethan[15]	65,6	Wasser[12, 13, 17]	18,5

1) Paternò, *R. A. L.* [5] **4** II, 305. 2) Ampola, Manuelli, *R. A. L.* [5] **4** I, 382. 3) Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 35. 4) Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 51. 5) Auwers, Innes, *Ph. Ch.* **18**, 598. 6) Paternò, *R. A. L.* [5] **4** II, 223. 7) Ampola, Carlinfanti, *R. A. L.* [5] **4** II, 289. 8) Ampola, Rimatori, *R. A. L.* [5] **5** II, 404. 9) Garelli, Ferratini, *R. A. L.* [5] **2** I, 275. 10) Fabinyi, *Ph. Ch.* **3**, 38. 11) Eykman, *Ph. Ch.* **3**, 113. 12) Ponsot, *C. r.* **125**, 869. 13) Wildermann, *Ph. Ch.* **25**, 699. 14) Eykman, *Ph. Ch.* **3**, 204. 15) Eykman, *Ph. Ch.* **4**, 497. 16) Raoult, *A. ch.* [6] **2**, 91. 17) Raoult, *Ph. Ch.* **27**, 617.

Anomalien bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung treten häufig auf:

a) wenn Lösungsmittel und gelöster Körper isomorph oder chemisch nahe verwandt sind; vgl. hierüber: van't Hoff, *Ph. Ch.* **5**, 322. Bijlert, *Ph. Ch.* **8**, 343. Küster, *Ph. Ch.* **8**, 577. Ciamician, *Ph. Ch.* **13**, 1. Ferratini, Garelli, *G.* **22** II, 245; **23** I, 442. Garelli, *G.* **23** II, 354; **24** II, 263; **25** II, 173; **26** II 107, 380; *Ph. Ch.* **18**, 51; *R. A. L.* [5] **4** II, 294; *B.* **29**, 2972. Garelli, Montanari, *G.* **24** II, 229. Paternò, *G.* **25** I, 411. Bruni, *G.* **28** I, 249, 259, 277. Bruni, Gorni, *R. A. L.* [5] **8** I, 454, 570. Garelli, Calzolari, *R.A.L.* [5] **8** I, 579.

b) bei der Untersuchung von hydroxylhaltigen Substanzen in gewissen Lösungsmitteln, wie Benzol, Diphenyl, Naphtalin, Nitrobenzol etc.; vgl. hierüber: Beckmann, *Ph. Ch.* **2**. 715. Eykman, *Ph. Ch.* **4**, 497. Paternò, *G.* **19**, 640. Auwers, *Ph. Ch.* **12**, 689; **15**, 33; **18**, 595. Auwers, Orton, *Ph Ch.* **21**, 337. Auwers, Walker, *B.* **31**, 3037. W. Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 547.

In beiden Fällen pflegt man höhere Werthe des Molekulargewichts zu finden, als sie sich aus der Dampfdichtebestimmung (wenn eine solche durch die Flüchtigkeit der Substanz erlaubt ist) ergeben oder aus chemischen Gründen wahrscheinlich sind. Im Falle a ist dies — wie bei einigen Beispielen experimentell nachgewiesen werden konnte — dadurch bedingt, dass sich beim Gefrieren nicht reines Lösungsmittel, sondern ein Gemisch desselben mit der gelösten Substanz als Eis abscheidet; in diesem Falle lassen sich die beobachteten Zahlen für die Ableitung des Molekulargewichtes nicht verwerthen. Im Falle b nimmt man an, dass Aggregate mehrerer Moleküle in der Lösung existiren, die bei wachsender Verdünnung mehr und mehr dissociirt werden; dementsprechend findet man bei abnehmender Concentration kleinere Werthe des Molekulargewichtes; indem man eine

Reihe von Bestimmungen bei wechselnden Concentrationen ausführt und die gewonnenen Werthe in einer Curve zusammenstellt, kann man auf das einfache Molekulargewicht einen Schluss ziehen.

Apparate für kryoskopische Untersuchungen: vgl. BAUMANN, FROMM, *B.* **21**, 1432. RAOULT, *C. r.* **104**, 268; *Bl.* [3] **7**, 130.

Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes von concentrirten Lösungen: vgl. ROLOFF, *Ph. Ch.* **18**, 572.

Vorrichtungen zum Abhalten der Feuchtigkeit, zum Rühren und Einimpfen: BECKMANN, *Ph. Ch.* **21**, 239 (Anwendung eines elektromagnetischen Rührers). BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 616 (Rührer mit Quecksilberverschluss). RAOULT, *C. r.* **104**, 268; *Bl.* [3] **7**, 130 (Anwendung eines drehenden Rührers aus Platinnetz). MEYERHOFFER, *Ph. Ch.* **22**, 619 (Anwendung des WITT'schen Rührers und eines fest mit dem Apparate verbundenen, mit Wasserkühlung versehenen Impfstiftes). BILTZ, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, S. 71 (Mechanisches Rührwerk, das durch elektrischen Motor oder durch Wasserturbine betrieben wird).

2. *Siedemethode.*

Molekulare Siedepunktserhöhung für verschiedene Lösungsmittel.

(1 Gramm-Molekül gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel.)

Lösungsmittel		Lösungsmittel	
Aceton[2]	17,1	Isobutylalkohol[2]	20,1
Aethylacetat[2]	26,8	Menthol[2]	65,2
Aethyläther[2]	21,6	Menthon[2]	62,5
Aethylalkohol[2]	11,7	Methylacetat[2]	20,6
Aethylbromid[2]	27,9	Methylal[2]	21,1
Aethylenbromid[2]	64,5	Methylformiat[2]	15,8
Aethylformiat[2]	21,2	Methyljodid[2]	42,3
Aethyljodid[2]	51,6	Methylpropylketon[2]	30,3
Amylenhydrat[2] (tert. Amylalkohol)	24,6	Nitroäthan[2]	25,5
		Nitrobenzol[3]	46
Benzol[2]	26,1	Paraldehyd[2]	41,8
Campher[2]	58,5	Propionitril[2]	22,6
Chloroform[2]	35,9	Propylalkohol (n.)[2]	15,9
Cymol[2]	55,2	Schwefelkohlenstoff[2]	23,5
Essigsäure[1]	25,3	Wasser[2]	5,1
Isoamylacetat[2]	48,3		

1) BECKMANN, *Ph. Ch.* **6**, 437. 2) BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 473. 3) H. BILTZ, *Ph. Ch.* **19**, 424.

Modificationen des Beckmann'schen Apparates: BECKMANN, *Ph. Ch.* **15**, 656; **21**, 245. HITE, *Am.* **17**, 507. ORNDORFF, CAMERON, *Am.* **17**, 517. JONES, *Am.* **19**, 581. WILEY, *Am. Soc.* **18**, 1063.

Veränderungen am Siedegefäss. Anwendung von angeschmolzenen Kühlern: BECKMANN, *Ph. Ch.* **15**, 666. Anwendung von eingeschliffenen Kühler- und Thermometer-Einsätzen: VANDENBERGHE, *Ch. Z.* **19** I, 878. Anwendung von Quecksilberverschlüssen: FUCHS, *Ph. Ch.* **22**, 530.

Veränderungen am Siedemantel und Heizkasten. Siedemantel aus Porzellan: BECKMANN, *Ph. Ch.* **15**, 666. Heizkasten und Mantel aus Metall: FUCHS, *Ph. Ch.* **22**, 530.

Als *Füllmaterial* eignet sich nach ORNDORFF, CAMERON (*Ph. Ch.* **17**, 638) und BECKMANN (*Ph. Ch.* **21**, 248) am besten Platin.

Zum *Einführen der Substanz* verwenden SCHALL (*Ph. Ch.* **12**, 147) und VANDENBERGHE (*Ch. Z.* **19** I, 878) konisch geformte, beiderseits offene Röhrchen.

Vorschriften zur Reinigung und zum Aufbewahren der Lösungsmittel: BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 496.

Ueber die Siedepunktsbestimmung *wässeriger Lösungen* im BECKMANN'schen Apparat: s. MARCKWALD, CHWOLLES, *B.* **31**, 791.

Bestimmungen in *flüssigem Ammoniak*: s. FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **20**, 836.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung durch *Einleiten des Dampfes* des reinen Lösungsmittels in die Lösung der zu untersuchenden Substanz: SAKURAI, *Soc.* **61**, 989. *Apparat hierzu und Ausführung der Methode*: LANDSBERGER, *B.* **31**, 458; *Z. a. Ch.* **17**, 422. *Modification der Landsberger'schen Methode*: WALKER, LUMSDEN, *Soc.* **73**, 502.

3. *Fernere Methoden.*

a) Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der *relativen Löslichkeitserniedrigung*: NERNST, *Ph. Ch.* **16**, 573. KÜSTER, *B.* **27**, 324, 328; *Ph. Ch.* **13**, 445; **17**, 357. *Apparat* hierzu: TOLLOCZKO, *B.* **28**, 804; *Ph. Ch.* **20**, 389.

b) Molekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten durch Messung der *Oberflächenspannung*: RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 433.

c) Molekulargewichtsbestimmung von homogenen Flüssigkeiten oder gelösten Stoffen *aus dem specifischen Gewicht* der Flüssigkeiten bezw. der Lösungen: J. TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 323, 338; *B.* **28**, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; *A.* **290**, 43, 88, 410; *B.* **29**, 1023; **30**, 273; vgl. auch NASINI, *R. A. L.* [5] **6** II, 175, 199.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen
(*S. 22—47*).

Litteratur: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Unter Mitwirkung von ARZRUNI, HORSTMANN, G. KRÜSS, H. KRÜSS, MARCKWALD, PŘIBRAM, RIMBACH, SCHÖNROCK herausgegeben von H. LANDOLT (3. Abtheilung des ersten Bandes von GRAHAM-OTTO's ausführlichem Lehrbuch der Chemie, Braunschweig 1898).

Farbe (*S. 22*).

Verbindungen, welche unter gewöhnlichen Bedingungen farblos erscheinen, zeigen häufig bei Betrachtung in genügend dicker Schicht eine charakteristische Färbung. Nach SPRING (*R.* **16**, 1) nähert sich diese Färbung bei hydroxylhaltigen Verbindungen um so mehr einem tiefen Blau, je kürzer die mit der OH-Gruppe verbundene Kohlenstoffkette ist. Hydroxylfreie, sogenannte farblose Verbindungen sind in dicker Schicht goldgelb.

Ueber den Ursprung der Farbe vgl. ARMSTRONG, *B.* **27** Ref., 21; HARTLEY, *Soc.* **63**, 243. Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution: SCHÜTZE, *Ph. Ch.* **9**, 109.

Löslichkeit (*S. 23—24*).

Versuch zur Aufstellung allgemeiner Gesetzmässigkeiten und zur Beurtheilung des Einflusses der Configuration auf *die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen*: VAUBEL, *J. pr.* [2] **59**, 30 ff.

Specifisches Gewicht (*S. 24—27*).

Specifisches Volum des *Phosphors*: vgl. KOWALEWSKY, *Ж* **29**, 220; *C.* **1897** II, 333.

Cohäsion, Transpiration (*S. 27—29*).

Beziehungen zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer Constitution: THORPE, *Ph. Ch.* **14**, 361.

Siedepunkt (*S. 29—37*).

Von *isomeren aliphatischen Verbindungen* (Alkoholen, Alkylhalogenen, Estern, Aminen etc.) hat diejenige den höchsten Siedepunkt, welche die functionelle Gruppe (OH, J, $O.CO.CH_3$, NH_2 etc.) am Ende der Hauptkette enthält; je näher die Seitenketten der functionellen Gruppe rücken, um so mehr sinkt der Siedepunkt (MENSCHUTKIN, *B.* **30**, 2784).

Wenn *Fluor* den Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen ersetzt, steigt der Siedepunkt; tritt aber Fluor neben andere negative Elemente, Cl oder O, so sinkt der Siedepunkt (HENRY, *C.* **1897** I, 1089).

Berechnung der Siedepunkte von *Aethern*: WALKER, *Soc.* **65**, 193.

Ueber die *Aenderungen der Siedepunkte durch Aenderung des Drucks* und ihren Zusammenhang mit der optischen Dispersion s. KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 577.

Apparate zum fractionirten Destilliren: CLAUDON, MORIN, *Fr.* **31**, 299; OTTO, *Bl.* [3] **11**, 197; TIXIER, CHENAL-FERRON-DONILTET et Co., *Bl.* [3] **17**, 392; YOUNG, *Soc.* **75**, 679.

Ueber *Vacuum-Destillation* unter Benutzung der continuirlich wirkenden *Quecksilberluftpumpe* s. KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2583; KRAFFT, WEILAND, *B.* **29**, 1316, 2240; KRAFFT, *B.* **32**, 1623.

Schmelzpunkt (*S. 37—39*).

Bestimmung des Schmelzpunktes. Verbindungen, welche bei *hoher Temperatur* luftempfindlich sind, erhitzt man in evacuirten Capillarröhrchen (TAFEL, *A.* **301**, 305 Anm.). Schmelzpunktsbestimmungen *niedrig schmelzender* Körper: v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 224.

Regeln über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen: FRANCHIMONT, *R.* **16**, 126. Ueber Beziehungen zwischen der Constitution und dem Schmelzpunkt *N-haltiger Fünfringe* vgl. WEDEKIND, *B.* **31**, 949.

Ueber die *Maximal-Erniedrigung des Gefrierpunktes von Gemischen* vgl. PATERNÒ, AMPOLA, *G.* **27** I, 481.

Verbrennungswärme (*S. 41—42*).

Litteratur: M. BERTHELOT, Thermochimie (Paris 1897). Litteraturübersicht über STOHMANN's thermochemische Untersuchungen: *B.* **30**, 3224.

Bei den *homologen einbasischen Säuren* wächst die Verbrennungswärme für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 um 156,6 Cal. für feste Säuren und um 157,2 Cal. für flüssige Säuren. Eine Ausnahme macht nur die Ameisensäure, deren Differenz gegen Essigsäure nur 147,7 Cal. beträgt. Isomere einbasische Säuren besitzen dieselbe Verbrennungswärme (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 110).

Bildungswärme von *Alkoholen und Aethern*: BERTHELOT, *A. ch.* [7] **6**, 5, von *Aldehyden*: BERTHELOT, *A. ch.* [7] **6**, 59.

Optische Eigenschaften (*S. 42—46*).

I. *Brechungsvermögen. Refractionsäquivalente der Elemente.* Schaltet man bei ihrer Berechnung die Anfangsglieder homologer Reihen, welche eine durch Association der Moleküle bedingte Sonderstellung einnehmen, aus, so ergeben sich nach J. TRAUBE (*B.* **30**, 39, 43) die folgenden Werthe, bezogen auf die rothe Wasserstofflinie und auf die LORENZ-LORENTZ'sche Formel:

C	2,68	Br	8,79
H	0,98	J	13,74
O′ (Hydroxylsauerstoff)	1,51	⊨ (Doppel C-Bindung)	1,49
O″ (Carbonylsauerstoff)	1,96	⊨ (Dreifache C-Bindung)	1,82
O^2 (Aethersauerstoff)	1,57	N (Dreiwerth. N in Aminen,	
Cl	6,00	Nitrilen u. ähnl. Verbb.)	2,63

Gegen die TRAUBE'sche Berechnung der Refractionsäquivalente vgl.: BRÜHL, *Ph. Ch.* **25**, 591 Anm.

Refractionsäquivalente des *Jods* in verschiedenen Verbindungsformen: SULLIVAN, *Ph. Ch.* **28**, 526; des *Stickstoffs* (bezw. *stickstoffhaltiger Gruppen*) in den verschiedenen Verbindungsformen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **25**, 647; des *Phosphors*: vgl. KOWALEWSKY, *Ж.* **29**, 221; *C.* **1897 II**, 334; des *Schwefels* (in seinen Verbindungen): NASINI, COSTA, *Ph. Ch.* **9**, 638; des *Fluors*: SWARTS, *C.* **1897 II**, 1043; des *Siliciums*: ABATI, *G.* **27 II**, 437.

II. *Drehungsvermögen. Litteratur*: LANDOLT: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

Inactive Formen der Verbindungen, welche in optisch activen Modificationen auftreten können, sind entweder mechanische Gemenge gleicher Mengen der Rechts- und Links-Modification oder molekulare Verbindungen von Rechts- und Links-Modification (Racem-Verbindungen). Näheres hierüber vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 67 ff.; vgl. auch KÜSTER, *B.* **31**, 1847; KIPPING, POPE, *Soc.* **75**, 36; *B.* **32**, 2225; LADENBURG, *B.* **32**, 864, 1822. KIPPING und POPE (*Soc.* **71**, 989; *Z. Kr.* **30**, 443) unterscheiden racemische und pseudoracemische Substanzen; vgl. dazu VAN'T HOFF, DAWSON, *B.* **31**, 528. Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriteria für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Conglomerate: BAKHUIS-ROOZEBOOM, *B.* **32**, 537, 2172; *Ph. Ch.* **28**, 494; vgl. dazu auch BRUNI: *R. A. L.* [5] **8 I**, 332.

Beim Zusammenbringen von + und — drehenden Verbindungen erfolgt Contraction (LIEBISCH, *A.* **286**, 140). Spec. Gew. der d- oder l-Weinsäure = 1,759 (spec. Vol. = 0,568), der ± Traubensäure = 1,788 (spec. Vol. = 0,559).

Drehungserhöhung: Alkalische Uranylsalzlösung steigert die Drehung optisch activer Säuren, welche gleichzeitig freie Hydroxylgruppen enthalten (WALDEN, *B.* **30**, 2889.)

Gewisse Bromderivate von Säuren bezw. ihre Ester verringern bei andauerndem Stehen ihre optische Activität oder verlieren sie völlig (*Autoracemisirung*) (WALDEN, *B.* **31**, 1416).

Die *Molecularrotation* wird in manchen homologen Reihen von einem bestimmten Gliede der Reihe an annähernd constant (TSCHÚGAEFF, *B.* **31**, 360, 1775).

Die Untersuchungen über *Beziehungen zwischen der Grösse des Drehungsvermögens und der chemischen Zusammensetzung* vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 268; vgl. ferner: FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 253; FRANKLAND, *Soc.* **75**, 347.

S. 45, Z. 5 v. u. statt: „Ж. **20**, *574, 686" lies: „J. pr.* [2] **49**, *137".*

Magnetisches Drehungsvermögen von Ketonen und Ketonsäuren: PERKIN, *Soc.* **61**, 800; für einige Säuren und Salze: HUMBURG, *Ph. Ch.* **12**, 401.

III. *Fluorescenz. Experimentaluntersuchungen*: HARTLEY, *Soc.* **63**, 248.

Die Fluorescenz organischer Verbindungen wird nach R. MEYER (*Ph. Ch.* **24**, 468) durch die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen — „*Fluorophore*" — im Molekül veranlasst, welche zwischen andere dichtere Atomcomplexe, z. B. Benzolkerne, gelagert sind. Fluorophore sind besonders gewisse sechsgliederige Ringe (Pyron-, Azin-Ring etc.). Substituenten bringen in gewissen Stellungen die Fluorescenz besonders zur Geltung, in anderen Stellungen schwächen sie oder verhindern sie dieselbe.

Vorrichtung zur *Demonstration* der Fluorescenz: R. MEYER, *B.* **31**, 513.

V. *Absorptionsspectra. Spectra* der Azofarbstoffe: GREBE, *Ph. Ch.* **10**, 697; der Chromsalze organischen Säuren: LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 305. SPRING (*R.* **16**, 1) untersuchte die *Absorptionsspectren* von *sogenannten „farblosen" Verbindungen* und fand, dass sie a) keine Absorptionsstreifen geben, wenn ihr Molekül aus C-Ketten gebildet ist, um welche Atome oder substituirende Gruppen symmetrisch angeordnet sind; b) Absorptionsstreifen zeigen, wenn die substituirenden Gruppen an einem Ende der Kette angehäuft sind. *Absorption ultravioletter Strahlen*: vgl. auch PAUER, *W.* (*N. F.*) **61**, 363; HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **73**, 598.

S. 46, Z. 16 v. u. statt: „Lapraix" lies: Lapraik".

Elektrisches Verhalten (*S. 47*).

Leitungsvermögen von Estern und deren Gemischen mit Alkoholen und Phenol: BARTOLI, *G.* **24** II, 156.

Messung der *Dielektricitäts-Constante* und der *elektrischen Absorption*: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 267. — Hydroxylhaltige organische Flüssigkeiten besitzen *anomale elektrische Absorption*, hydroxylfreie dagegen im Allgemeinen nicht (DRUDE, *B.* **30**, 940). Die Prüfung auf die Fähigkeit und Unfähigkeit zur anomalen elektrischen Absorption kann daher nach DRUDE Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution, namentlich zur Entscheidung zwischen der Ketoform — $CH_2.CO$ — und der Enolform — CH:C(OH) —, liefern. Doch findet man die elektrische Absorption auch bei gewissen hydroxylfreien Substanzen, so bei den aromatischen Nitrokörpern (*Ph. Ch.* **28**, 684). Nach KAUFFMANN (*Ph. Ch.* **28**, 673) ist das Vorhandensein von lockeren Bindungen für die Absorption elektrischer Schwingungen maassgebend.

Fähigkeit organischer Verbindungen zu *elektrischer Luminiscenz*: KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 719; **28**, 688.

Verhalten der organischen Körper gegen Reagentien (*S. 63—96*).

III. * Wirkung der Metalloïde (*S. 64—68*).

4. * Chlor (*S. 64*).

S. 64, Z. 16 v. u. statt: $CS_2 + 2H_2O + 5Cl = CCl_3.SO_2Cl + 4HCl + ClS$ *lies:*

$$CS_2 + 2H_2O + 5Cl_2 = CCl_3.SO_2Cl + 4HCl + Cl_2S.$$

Lösungsmittel für Chlor: Ein gutes Lösungsmittel für Chlor ist Tetrachlorkohlenstoff; die Lösungen halten sich unverändert und sind sehr geeignet für Additionen von Chlor an ungesättigte Körper (MICHAEL, *J. pr.* [2] **46**, 225).

6. * Jod (*S. 67*). Zur Jodirung in alkalischer Lösung vgl. SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 135.

S. 68, Z. 18 v. u. statt: „thiocarbaminsaure Salze" lies: „dithiocarbaminsaure Salze".

IV. * Wirkung der Metalle (*S. 68—71*).

1. * Natrium (*S. 68*). Bei Reductionen mit Natrium und Amylalkohol ist zu beachten, dass Amylalkohol selbst durch längeres Kochen mit Natriumamylat unter Bildung höhersiedender Producte verändert wird (vgl. GUERBET, *C. r.* **128**, 511).

2. * **Zink** (*S. 70—71*). Zinkstaub kann in Gegenwart von Eisessig auf leicht oxydable Verbindungen in Folge seines Sauerstoffgehaltes auch oxydirend wirken (ASCHAN, *B.* **30**, 657).

7. Aluminium. Amalgamirtes (activirtes) Aluminium eignet sich zu Reductionen in neutralen Lösungen. Entölte Aluminiumabfälle (Gries) werden gesiebt und die feineren Körner in Natronlauge (von 10%) eingetragen. Man wäscht mit Wasser, lässt auf das noch mit Wasser bedeckte Aluminium einige Secunden lang Sublimatlösung von 1% einwirken, spült den gebildeten schwarzen Schlamm mit Wasser weg und wäscht mit Alkohol und Aether (H. WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* **28**, 1324; H. WISLICENUS, *J. pr.* [2] **54**, 55). Soll ein wasserfreies Präparat benutzt werden, so löst man $HgCl_2$ in absolutem Alkohol oder gewöhnlichem Aether, verdünnt die gesättigte Lösung mit dem 10-fachen Vol. absoluten Alkohols oder Aethers und giesst die Lösung auf Aluminiumkörner. Nach einigen Secunden spült man mit absolutem Alkohol und Aether nach.

8. Palladium. Kann in Form von Zinkpalladium in Folge seiner Eigenschaft, Wasserstoff zu occludiren, als Reductionsmittel verwendet werden.

Bereitung des Zinkpalladiums: Feinkörniges Zink oder Zinkspähne werden mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Nach Beginn der Wasserstoff-Entwickelung wird die Schwefelsäure decantirt, das Zink mit Wasser gut ausgewaschen und zu dem unter Wasser befindlichen Zink eine mit etwas HCl angesäuerte 1—2%-ige Palladiumchlorürlösung hinzugefügt. Das Zink bedeckt sich sofort mit einer dünnen, festhaftenden Schicht von Palladiummohr; das so hergestellte Palladiumzink wird von der Flüssigkeit befreit, mit Alkohol gewaschen und event. getrocknet.

Reduction mit Hülfe von Zinkpalladium: In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben wird das Zinkpalladium mit so viel absolutem Alkohol übergossen, dass ein Theil aus der Flüssigkeit herausragt. Durch den Tropftrichter wird tropfenweise bei 0° gesättigte HCl eingelassen; der gebildete Wasserstoff wird zunächst vom Palladium lebhaft absorbirt, bald beginnt die Abscheidung von freiem Wasserstoff. Jetzt wird die zu reducirende Substanz in kleinen Mengen eingetragen, und beim Nachlassen der Reaction weitere Mengen HCl eingelassen. Nach 2—3 Stunden ist die Reaction beendet. Das im Kolben hinterbleibende Zinkpalladium wird zur Entfernung etwa gebildeten Zinkoxyds mit etwas HCl und Alkohol gewaschen und ist dann wieder zu neuen Versuchen verwendbar (ZELINSKY, *B.* **31**, 3204—3205).

V. * Wirkung der Oxyde und Basen (*S. 71—75*).

2. * **Wasserstoffsuperoxyd** (*S. 72*). Oxydirt N-Alkylpiperidine zu N-Alkylpiperidinoxyden $CH_2<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>N<^{O}_{R}$ (WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553. AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2507), tertiäre aromatische Amine zu Dialkylanilinoxyden $RR'N(C_6H_5){:}O$ (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 344).

S. 73, Z. 29 v. o. statt: $CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 3KOH = OH.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + 6H$ *lies*: $CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = OK.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + 3H_2 + H_2O$.

VI. * Wirkung der Säuren und Säureanhydride (*S. 75—86*).

S. 76, Z. 19 v. u. statt: *„Kuhlbeg“ lies*: *„Kuhlberg“*.

3. * **Jodwasserstoff** (*S. 77—78*). Bei hoher Temperatur ersetzt HJ in gesättigten cyclischen Verbindungen nicht nur OH bezw. Halogene durch H, sondern bewirkt oft Verschiebung oder Abspaltung von Alkylgruppen, sowie Ueberführung höher-gliedriger Ringe in niedriger-gliedrige (vgl. MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1214).

Vor 6. Stickoxyd. Diejenigen Körper, die mit salpetriger Säure unter Bildung von Isonitrosoverbindungen zu reagiren vermögen, addiren bei Gegenwart von Alkali in der Regel NO unter Entstehung der Natriumsalze von Isonitraminen oder Diisonitraminen, z. B.:

$$CH_3.CO.CH(CH_3).COOR + 2NO = CH_3.CO.C(N_2O_2H)(CH_3).COOR$$
$$C_6H_5.CH_2.CN + 4NO = C_6H_5.C(N_2O_2H)_2.CN.$$

Wenn zwei N_2O_2H-Gruppen aufgenommen werden, treten sie immer an dasselbe C-Atom. Die Isonitramine — identisch mit den Nitrosohydroxylaminen — sind starke Säuren und in freiem Zustande sehr labil. Die Natriumsalze sind meist beständig (W. TRAUBE, *A.* **300**, 81).

6. * **Salpetrige Säure** (*S. 78—80*). Viele *secundäre*, cyclische Amine (z. B. Methylanilin) werden durch salpetrige Säure bei längerer Einwirkung in Nitronitrosamine (z. B. $NO_2.C_6H_4.N(NO).CH_3$) verwandelt (STÖRMER, *B.* **31**, 2523). Ueber die Nitrirung von Dialkylanilinen durch N_2O_3 vgl. PINNOW, *B.* **31**, 2982. Ueber Nitrirung rein *aromatischer tertiärer* Amine durch salpetrige Säure vgl. HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **31**, 2987.

S. 78, Z. 28 v. u. statt: „Zerlegung" lies: „Erkennung".
S. 78, Z. 11 v. u. statt: „tertiäre Amine" lies: „aliphatische tertiäre Amine".

7. * **Salpetersäure** (*S. 80—83*). Verdünnte Salpetersäure (D: 1,075) wirkt nitrirend auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, cyclische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten ein, doch muss dabei im Rohr auf 130° erhitzt werden (KONOWALOW, *Ж.* **26**, 86). Die Nitrirung der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt hierbei in der Seitenkette, am schwersten im CH_3—, am leichtesten im RR_1CH—. Einfluss der Anwesenheit von HNO_2 beim Nitriren: VELEY, *B.* **28**, 929.

Ueber *Reduction von Nitrokörpern* durch Zn-Staub mit oder ohne Eisen unter Anwendung von Salzlösungen vgl. v. DECHEND, DRP. 43230, *Frdl.* **I**, 462.

Ueber *Reduction von aromatischen Nitrokörpern* s. Spl. zu **II**, 79—80. THIELE, DIMROTH (*A.* **305**, 114) empfehlen zur Reduction von Nitrokörpern eine eisessig-salzsaure Lösung von Zinnchlorür, welche man erhält, indem man 450 g Zinnchlorür durch Einleiten von ca. 200 g arsenfreier gasförmiger Salzsäure in Eisessig löst, die Lösung zum Liter auffüllt, einige Tage absitzen lässt und dann klar abgiesst.

Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern. Man reducirt die Substanz mit einem Ueberschuss von Zinkstaub von bekanntem Gewicht und bekanntem Gehalt in Gegenwart von Salmiak und titrirt das übrig gebliebene metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat (GREEN, WAHL, *B.* **31**, 1080). Volumetrische Bestimmung der Nitrogruppe: vgl. auch YOUNG, SWAIN, *C.* **1897** II, 1162.

S. 81, Z. 25 v. o. statt „einer Substanz" lies: „einem Benzolkern".

9. * **Schwefelsäure** (*S. 83—85*). 73%ige Schwefelsäure (entsprechend dem Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$) bewährt sich häufig besonders gut als *Condensationsmittel* (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 124 Anm.).

Die *sulfurirende* Wirkung der Schwefelsäure wird durch Gegenwart von Infusorienerde (WENDT, D.R.P. 71556, *Frdl.* **III**, 19) oder von Thierkohle (Act.-Ges. f. Anil.-Fabr., D.R.P. 74639, *Frdl.* **III**, 20) sehr begünstigt.

14. **Sulfamidsäure** $NH_2.SO_2.OH$. Beim Erhitzen mit primären Basen entstehen Ammoniumsalze von alkylirten Sulfonsäuren: $C_6H_5.NH_2 + NH_2.SO_2.OH = C_6H_5NH.SO_2.ONH_4$ (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3160).

VII. *Wirkung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide (*S. 86—90*).

6. * **Sulfurylchlorid** SO_2Cl_2 (*S. 87*). Ueber seine Verwendung zur Darst. von Säureanhydriden, Säurechloriden und gechlorten Säuren vgl. Verein f. chem. Ind. Frankfurt, DRP. 63593, *Frdl.* **III**, 8.

6a. **Selentetrachlorid und Tellurtetrachlorid** $SeCl_4$, und $TeCl_4$, reagiren sehr leicht auf viele organische Verbindungen (Phenoläther, Ketone) unter Bildung von Verbindungen des Typus R_2SeCl_2 bezw. R_2TeCl_2 (MICHAELIS, *B.* **30**, 2822).

7. * **Siliciumchlorid** $SiCl_4$ (*S. 87*). Verhalten gegen Säuren: RAUTER, *A.* **270**, 260.

S. 87, Z. 20 v. o. statt: $3C_2H_3O.OH + PCl_3 = 3C_2H_3OCl + PH_3O_3$ *lies:*
$3C_2H_3O.OH + 2PCl_3 = 3C_2H_3OCl + 3HCl + P_2O_3$.
S. 87, Z. 21 v. o. statt: „1 Mol. PCl_3 liefert also 3 Mol. Säurechlorid" lies: „2 Mol. PCl_3 liefern also 3 Mol. Säurechlorid" (vgl. THORPE, *Soc.* **37**, 186).

14. * **Zinkchlorid** $ZnCl_2$ (*S. 88*). Verwendung einer 33%ig. Lösung von $ZnCl_2$ in Eisessig als Condensationsmittel: vgl. STOERMER, *B.* **30**, 1701.

16. * **Aluminiumchlorid** $AlCl_3$ (*S. 89*).

Darst.: Man leitet trockenes HCl-Gas über (mit Alkohol ausgekochte und mit Aether gewaschene) erhitzte Aluminiumspähne (GATTERMANN, STOCKHAUSEN, *B.* **25**, 3521). Vgl. auch: ESCALES, *B.* **30**, 1314.

Wegen der Unbeständigkeit des $AlCl_3$ schlägt RAZDIEWANOWSKI (*B.* **28**, 1136) vor, bei den Synthesen an Stelle des Chlorids Aluminiumspähne anzuwenden und HCl-Gas einzuleiten.

Aluminiumchlorid kann auch zur *Verseifung von Phenoläthern* dienen (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3531; DRP. 70718, *Frdl.* III, 52).

Zur *Wirkungsweise des Aluminium-Chlorids und -Bromids* vgl. auch: MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 177—185; NEF, *A.* **298**, 253.

18. * **Chromylchlorid** (*S. 89*). Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf in CS_2 gelöste Kohlenwasserstoffe der Diphenyl-, Diphenylmethan- und Dibenzyl-Reihe entsteht meist als in CS_2 lösliches Product ein in der Seitenkette chlorirter Kohlenwasserstoff und durch Zersetzung des Chromatniederschlages ein Aldehyd oder Keton (WEILER, *B.* **32**, 1050).

20. * **Eisenchlorid** $FeCl_3$ (*S. 89*). Sublimirtes Eisenchlorid kann ähnlich wie Aluminiumchlorid zur Condensation von Alkylchloriden und Acylchloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen unter HCl-Abspaltung benutzt werden (vgl. NENCKI, *B.* **30**, 1766; **32**, 2414).

Eisenchlorid wirkt auch für sich chlorirend auf aromatische Verbindungen (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212).

IX. * Wirkung der Salze von Sauerstoffsäuren (*S. 92—93*).

7. * **Kaliumpermanganat** $KMnO_4$ (*S. 93*). Allgemeines Verhalten der mehratomigen Alkohole und ihrer Derivate gegen Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung bei Siedetemperatur (Verhältniss der gebildeten Kohlensäuremenge zur Ameisensäuremenge): PERDRIX, *Bl.* [3] **17**, 100.

* Nomenclatur (*S. 96*).

Ueber die Beschlüsse des internationalen *Genfer Congresses* (April 1892) zur Regelung der chemischen Nomenclatur vgl. den Bericht von TIEMANN: *B.* **26**, 1595. Die einzelnen Beschlüsse sind im Text des Hauptwerkes bezw. der Ergänzungsbände in den einleitenden Abschnitten der einzelnen Körpergruppen wiedergegeben.

Nomenclatur der Radicale: Die einwerthigen Reste der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sollen „Alphyle", diejenigen der aromatischen Kohlenwasserstoffe „Arryle" genannt werden (VORLAENDER, *J. pr.* [2] **59**, 247).

Litteratur (*S. 98*). — **Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850—1899.**

	A.	*A. ch.*	*Am.*	*Am. Soc.*	*B.*	*Bl.*	*C. r.*	*G.*	*H.*	*J. pr.*	*M.*	*Ph. Ch.*	*R.*	*Soc.*	*R.A.L.*	*Ж.*
1850—1854	73—92	III, 28—42					30—39			49—63				3—7		
1855—1859	93—112	43—57				1	40—49			64—78				8—12		
1860—1864	113—132	58—IV, 3				2—5. N.S: 1, 2	50—59			79—93				13—17		
1865—1869	133—152	IV, 4—18			1, 2	N.S: 3—12	60—69			94—108				18—22		1
1870—1874	153—176	19—V, 3			3—7	13—22	70—79	1—4		II, 1—10				23—27		2—6
1875—1879	177—200	V, 4—18	1	1	8—12	23—32	80—89	5—9	1—3	11—20				28—36		7—11
1880	201—206	19—21	1, 2	2	13	33, 34	90, 91	10	4	21, 22	1			37, 38		12
1881	207—210	22—24	2, 3	3	14	35, 36	92, 93	11	5—6	23, 24	2			39, 40		13
1882	211—216	25—27	3, 4	4	15	37, 38	94, 95	12	6—7	25, 26	3		1	41, 42		14
1883	217—222	28—30	4, 5	5	16	39, 40	96, 97	13	7—8	27, 28	4		2	43, 44		15
1884	223—226	VI, 1—3	5, 6	6	17	41, 42	98, 99	14	8—9	29, 30	5		3	45, 46		16
1885	227—232	4—6	6, 7	7	18	43, 44	100, 101	15	9—10	31, 32	6		4	47, 48	IV, 1	17
1886	233—236	7—9	7, 8	8	19	45, 46	102, 103	16	10—11	33, 34	7		5	49, 50	2	18
1887	237—242	10—12	9	9	20	47, 48	104, 105	17	11—12	35, 36	8	1	6	51, 52	3	19
1888	243—249	13—15	10	10	21	49, 50	106, 107	18	12—13	37, 38	9	2	7	53, 54	4	20
1889	250—255	16—18	11	11	22	III, 1, 2	108, 109	19	13—14	39, 40	10	3, 4	8	55, 56	5	21
1890	256—260	19—21	12	12	23	3, 4	110, 111	20	14—15	41, 42	11	5, 6	9	57, 58	6	22
1891	261—266	22—24	13	13	24	5, 6	112, 113	21	15—16	43, 44	12	7, 8	10	59, 60	7	23
1892	267—271	25—27	14	13, 14	25	7, 8	114, 115	22	16—17	45, 46	13	9, 10	11	61, 62	V, 1	24
1893	272—277	28—30	15	14, 15	26	9, 10	116, 117	23	17—18	47, 48	14	11, 12	12	63, 64	2	25
1894	278—283	VII, 1—3	16	15, 16	27	11, 12	118, 119	24	19—20	49, 50	15	13—15	13	65, 66	3	26
1895	284—288	4—6	17	17	28	13, 14	120, 121	25	20—21	51, 52	16	16—18	14	67, 68	4	27
1896	289—293	7—9	18	18	29	15, 16	122, 123	26	21—22	53, 54	17	19—21	15	69, 70	5	28
1897	294—298	10—12	19	19	30	17, 18	124, 125	27	23—24	55, 56	18	22—24	16	71, 72	6	29
1898	299—303	13—15	20	20	31	19, 20	126, 127	28	24—26	57, 58	19	25—27	17	73, 74	7	30
1899	304—308	16—18	21—22	21	32	21, 22	128, 129	29	26—28	59, 60	20	28, 29	18	75, 76	8	31

SPECIELLER THEIL.

FETTREIHE.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. *Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (*S. 99—109*).

Anzahl der Isomerieen: vgl. LOSANITSCH, *B.* **30**, 1917, 3059; HERRMANN, *B.* **30**, 2423; **31**, 91; GOLDBERG, *Ch. Z.* **22**, 395.

Nomenclatur: Man benennt nach den Beschlüssen des Genfer Congresses (1892, vgl. *B.* **26**, 1595) die normalen, gesättigten Kohlenwasserstoffe nach den griechischen Zahlwörtern unter Anfügung der Endsilbe: an. Bei Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten wird derjenige Kohlenwasserstoff als die Stammsubstanz betrachtet, welcher der längsten normalen Kette, die sich in dem zu bezeichnenden Kohlenwasserstoff findet, entspricht. Zur Bezifferung des Ortes der Seitenkette fängt man bei dem Kohlenstoffatom zu zählen an, das einer Seitenkette am nächsten steht.

$$\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{CH_2}.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{3}{CH}}.\overset{4}{CH_2}.\overset{5}{CH_2}.\overset{6}{CH_3} = \text{3-Methylhexan.}$$

Sind zwei Seitenketten gleich weit von den Endatomen entfernt, so fängt man dort an zu zählen, wo sich die kleinere Seitenkette befindet:

$$\overset{1}{CH_3}.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH_2}.\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{4}{CH}}.\overset{5}{CH_2}.\overset{6}{CH_3} = \text{2-Methyl-4-Aethylhexan.}$$

Die Kohlenstoffatome der Seitenkette erhalten dieselbe Zahl wie das Kohlenstoffatom, mit dem sie verbunden sind, unter Hinzufügung eines Index:

$$\overset{1}{CH_3}.\underset{(2^1)CH_3}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH_2}.\underset{\substack{(4^1)CH_2\\ (4^2)CH_3}}{\overset{4}{CH}}.\overset{5}{CH_2}.\overset{6}{CH_2}.\overset{7}{CH_3}$$

Die Radicale: Methyl-, Aethyl- etc. erhalten die Bezeichnung Metho-, Aetho- etc., sobald sie in einer Seitenkette vorkommen:

$$CH_3.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3.CH.CH_3}{CH}.CH_2.CH_3 = \text{Methoäthylheptan.}$$

V. Im amerikanischen Petroleum (MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 243; MABERY, *Am.* **19**, 419). In den leichten Oelen, welche aus schweren Mineralölen durch mässige Ueberhitzung der Dämpfe (CRACKING-Process) oder durch Destillation unter Ueberdruck erhalten werden (ENGLER, *B.* **30**, 2908).

B. *1. Aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$: c) {Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} lassen sich durch Reduction der Fettsäuren mit HJ darstellen}, (BERTHELOT, *Bl.* **7**, 62; *A. ch.* [4] **20**, 478). — *3. Aus den Jodiden $C_nH_{2n+1}J$: c) {Durch Erhitzen von 3 Mol. der Alkyl-

jodide mit 1 Mol. $AlCl_3$ auf 120—140° (KÖHNLEIN, *B.* **16**, 560).} Je höher hierbei die Temperatur ist, um so kleiner ist das Molekulargewicht des entstehenden Grenzkohlenwasserstoffs; so liefert secundäres Hexyljodid bei 80° Hexan, bei 128° Butan und bei 225° Propan (KLUGE, *A.* **282**, 214).

Compressibilität und spec. Wärme der Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} bis $C_{16}H_{34}$ aus pennsylvanischem Petroleum: BARTOLI, *G.* **26** I, 466, 472.

Durch Zersetzung der mittleren Grenzkohlenwasserstoffe bei etwa 900° entstehen hauptsächlich Methan, Olefine, Acetylen, Benzol und seine Homologen, daneben condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Anthracen etc.) und andere Producte. Vgl. WORSTALL, BURWELL, *Am.* **19**, 815.

Beim Schütteln mit 5%iger *Kaliumpermanganat*-Lösung werden Methan und Aethan sehr langsam, Propan und Isobutan selbst bei 1-stdg. Schütteln nicht merklich angegriffen (V. MEYER, SAAM, *B.* **30**, 1938).

Einwirkung von *Salpetersäure* und von *Salpeterschwefelsäure* auf Paraffine. Durch Erhitzen mit *verdünnter* Salpetersäure im Rohr können Grenzkohlenwasserstoffe in ihre secundären, bezw. tertiären Nitroderivate übergeführt werden (KONOWALOW, *C. r.* **114**, 26; *B.* **28**, 1852). *Salpeterschwefelsäuregemisch* (Nitroschwefelsäure, gelöst im Ueberschuss von H_2SO_4) wirkt auf Paraffine nicht bei gewöhnlicher Temperatur und nur schwach beim Erwärmen. *Concentrirte* HNO_3 (D: 1,53) hingegen wirkt langsam bei gewöhnlicher Temperatur auf normale Paraffine und sehr energisch auf Paraffine, welche ein tertiäres H-Atom enthalten; im letzteren Falle sind die Oxydationsproducte hauptsächlich CO_2 und flüchtige Fettsäuren, ausserdem entstehen zweibasische Säuren und unbedeutende Mengen von Polynitroverbindungen (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 47; *C.* **1899** I, 1064; *B.* **32**, 1441; *J. pr.* [2] **59**, 556). Durch längeres Kochen mit starker Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure werden die mittleren und höheren Kohlenwasserstoffe theils zu primären Nitroverbindungen und primären Dinitroverbindungen nitrirt, theils zu CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure oxydirt (WORSTALL, *Am.* **20**, 202; **21**, 211). Isoparaffine werden durch rauchende Salpetersäure auf dem Wasserbade leichter angegriffen als Normalparaffine (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 928).

Die mittleren Glieder der Reihe werden bei ihrem Siedepunkt durch rauchende *Schwefelsäure* in Sulfosäuren übergeführt (WORSTALL, *Am.* **20**, 664).

Chlorsulfonsäure wirkt in der Kälte weit weniger energisch auf normale Paraffine, als auf Isoparaffine, die Methylderivate von Polymethylenen oder auf aromatische Kohlenwasserstoffe; dieser Umstand kann für die Reinigung der Normalparaffine benutzt werden (YOUNG, *Soc.* **75**, 172—175).

1. *Methan CH_4 (*S. 100*).

B. Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei 1200° (BONE, JERDAN, *Soc.* **71**, 42). Entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Aluminiumcarbid (MOISSAN, *Bl.* [3] **11**, 1012; **15**, 1285), Berylliumcarbid (LEBEAU, *C. r.* **121**, 498), auf Thoriumcarbid und Uraniumcarbid neben anderen Kohlenwasserstoffen (MOISSAN, ÉTARD, *A. ch.* [7] **12**, 429; MOISSAN, *Bl.* [3] **17**, 15), auf Mangancarbid (neben H) (MOISSAN, *C. r.* **122**, 423). Beim Ueberleiten von Aethylen über erhitztes, fein vertheiltes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **124**, 617). — *Darst.* Das nach DUMAS aus Natriumacetat und BaO dargestellte Methan enthält nach LADENBURG, KRÜGEL (*B.* **32**, 1820) Beimengungen. Reines Methan gewinnt man aus Zinkmethyl durch Zersetzung mit Alkohol oder Wasser. — Kp_{749}: — 152,5° (L., K.). Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck = 213,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 739). Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Nickel: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 568. Wirkung des elektrischen Lichtbogens: BONE, JERDAN, *Soc.* **71**, 59. Methan wird von kalter rauchender H_2SO_4 sehr langsam, aber bei längerer Beobachtungszeit merklich absorbirt (WORSTALL, *Am. Soc.* **21**, 246).

2. *Aethan $C_2H_6 = CH_3.CH_3$ (*S. 101*). *B.* Durch Zersetzung des Hydroäthyldicyanmethyldioxypyridins (aus Cyanessigester, NH_3 und Methyläthylketon) in neutraler wässeriger Lösung oder beim Erhitzen auf 120° (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1898** II, 544). Durch Vereinigung von Acetylen mit Wasserstoff beim Ueberleiten über reducirtes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **128**, 1173). — *Darst.* Ein Gemisch von gleichen Vol. Aethylen und Wasserstoff wird über eine gegen 150° erhitzte Schicht von reducirtem Ni geleitet (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **124**, 1360). — Schmelzp.: —171,4°. Kp_{749}: — 85,4° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). Kp: — 93°; 0° bei 23,8 Atm.; + 29° bei 46,7 Atm. (OLSZEWSKY, *B.* **27**, 3306). Kp_{735}: — 89,5°. Spec. Gew. des flüssigen Aethans: 0,446 bei 0°; 0,396 bei + 10,5° (HAINLEN, *A.* **282**, 245). Kritische Constanten: OLSZ.; HAINLEN; KUENEN, *C.* **1897** II, 540. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck = 372,3 Cal. (BERTHELOT,

MATIGNON, *A. ch.* [6] **30**, 559). Aethan wird beim Ueberleiten über reducirtes, auf 325° erhitztes Nickel zersetzt unter Bildung von Kohlenstoff und Methan. Verhalten bei der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 569. Wird von kalter rauchender Schwefelsäure etwas stärker als Methan absorbirt (WORSTALL, *Am. Soc.* **21**, 249).

3. *Propan $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$ (*S. 101*). Kp: — 38° bis — 39°; spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei 0° = 0,535, bei 15,9° = 0,512. Dampfspannung bei verschiedenen Tempp.: L. MEYER, *B.* **26**, 2071. Kp: — 45°; 0° bei 5 Atm.; + 20° bei 8,8 Atm.; + 43° bei 17,7 Atm. (OLSZEWSKY, *B.* **27**, 3306). Kp_{760}: — 37°. D^0: 0,536. $D^{6,2}$: 0,524. $D^{11,5}$: 0,520. $D^{15,9}$: 0,515 (HAINLEN, *A.* **282**, 245). Kritische Constanten: OLSZ.; HAINLEN. Molekulare Verbrennungswärme = 528,4 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **30**, 560).

4. *Butane C_4H_{10} (*S. 102*).

1) ****Primäres (normales) Butan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$. *V.* Kommt nach MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 254, im amerikanischen Petroleum nicht vor. *B.* Aus Butyljodid und Aluminiumamalgam (WISLICENUS, *J. pr.* [2] **54**, 52).

2) ****Secundäres Butan*** $(CH_3)_3CH$. Wurde durch oftmalige Fractionirung aus pennsylvanischem und Ohio-Petroleum isolirt (MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 243). — Kp_{760}: ca. 0°. D^0: 0,6029. Giebt bei der Chlorirung Isobutylchlorid.

S. 102, Z. 21 v. o. statt: „0,9 Thln". lies: „9,9 Thln."

5. *Pentane C_5H_{12} (*S. 102*).

1) ****Primäres (normales) Pentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). *B.* Beim Erhitzen von Hexan mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 593). — Kp: 36,3°. Ausdehnung = $1 + 0,0014646.t + 0,0_5309319.t^2 + 0,0_716084.t^3$. D^0: 0,6475. $D^{36,6}$: 0,6120 (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 274). Kp_{760}: 36,3°. D^0: 0,6454 (YOUNG, *Soc.* **71**, 446). Latente Verdampfungswärme = 74.89 (JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790). Kritische Constanten: YOUNG; ALTSCHUL, *Ph. Ch.* **11**, 590. Elektromagnetische Drehung = 5,811 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785).

2) ****Secundäres Pentan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). Kp: = 30,4°. D^0: 0,63872. $D^{30,4}$: 0,60857. Ausdehnung = $1 + 0,00146834.t + 0,0_5509626.t^2 + 0,0_86979.t^3$ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 275). Kp_{760}: 27,95°. D^0: 0,63930. Kritische Constanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **71**, 440).

3) ****Tetramethyl-Methan*** $C(CH_3)_4$ *V.* In den gasförmigen Antheilen der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1449). — Kp: 9°; sehr widerstandsfähig gegen conc. Salpetersäure.

4) ***Pentan*** C_5H_{12} von unbekannter Structur. Aus Rohpetroleum von Ohio und Pennsylvanien (MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 251). Kp: 29—30°. Giebt ein Monochlorpentan $C_5H_{11}Cl$ vom Kp: 96—97°, ein Pentylacetat vom Kp: 134—135°, einen Alkohol $C_5H_{11}OH$ vom Kp: 117—120°.

6. * Hexane C_6H_{14} (*S. 102—103*).

1) ****Normales Hexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). — Kp: 68,95° (Y.), 68,6° (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 592). D_4^0: 0,67693—0,67713 (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 930). D^{20}_4: 0,6603. Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **27**, 1066; EYKMAN, *R.* **14**, 187. Latente Verdampfungswärme = 89,16 (JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790). Molekulare Verbrennungswärme = 991,2 Cal. (STOHMANN, *A.* **278**, 115). Ausdehnungscoefficient: THOMAS, YOUNG, *Soc.* **67**, 1071. Kritische Constanten: ALTSCHUL, *Ph. Ch.* **11**, 590. Elektromagnetische Drehung = 6,661 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785). Dielektricitätskonstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 297. Bei allmählichem Versetzen von 10 g siedendem Normalhexan (bei Gegenwart von Eisendraht) mit 63 g Brom entsteht 1,2,3,4,5,6-Hexabromhexan (HERZFELDER, *B.* **26**, 2437). Beim Erhitzen von Hexan mit $AlCl_3$ entsteht Pentan, welches seinerseits bei weiterer Einwirkung von $AlCl_3$ in Butan übergeht (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 592). Giebt beim Kochen mit starker Salpetersäure am Rückflusskühler primäres Mononitrohexan und primäres 1,1-Dinitrohexan nebst CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 206).

S. 103, Z. 15 v. o. statt: „A. 10" lies: „B. 10".

2) * ***Diisopropyl*** $(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2$. *V.* Im Petroläther aus Baku (ASCHAN, *B.* **31**, 1801). In kaukasischer Naphta (MARKOWNIKOW, *A.* **301**, 179). — Beim Chloriren entsteht hauptsächlich tertiäres Monochlordiisopropyl und nur wenig der primären Mono-

chlorverbindungen. Reagirt lebhaft mit Chlorsulfonsäure unter Bildung eines zugleich fusel- und sulfid-artig riechenden Oeles.

S. 103, Z. 27 v. o. statt: „432" lies: „437".

3) * ***Aethylisobutyl, 2-Methylpentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (Young, *Soc.* **73**, 906). *B.* Bei 16stündigem Erhitzen auf 180° von 3 g) α-Oxy-β-Propyliden-n-Buttersäure mit (0,3 g) rothem Phosphor und (25 ccm) HJ D: 1,96) (Johanny, *M.* **15**, 426). — Kp: 62°. D^0: 0,6766. D^{62}: 0,61744. Ausdehnung = $1 + 0{,}00137022.t + 0{,}0_697649.t^2 + 0{,}0_729819.t^3$ (Thorpe, Jones, *Soc.* **63**, 276).

5) * ***Tertiäres Hexan, Trimethyläthylmethan, 2,2-Dimethylbutan*** $(CH_3)_3C.CH_2.CH_3$ (*S. 103*). *V.* In kaukasischer und amerikanischer Naphta (Markownikow, *B.* **32**, 1446). *B.* Durch Einwirkung von $Zn(C_2H_5)J$ auf tertiäres Butyljodid bei 95° (neben Aethylen und Isobutylen) (Simonowitsch, *Ж.* **31**, 38; *C.* **1899** I, 1066). — Kp_{760}: 49,6—49,7°. D^{20}_0: 0,6488 (M.).

7. * Heptane C_7H_{16} (*S. 103—104*).

1) * ***Normales Heptan*** $CH_3.(CH_2)_5.CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (Young, *Soc.* **73**, 906). — Kp: 98,2—98,5°. D^0_4: 0,70186 (Francis, Young, *Soc.* **73**, 921). D^{50}: 0,6665. D^{95}: 0,6416. Magnetisches Drehungsvermögen = 7,666 bei 15° (Perkin, *Soc.* **69**, 1236). Kritische Constanten: Young, *Soc.* **73**, 675; Francis, Young, *Soc.* **73**, 921. — Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) am Rückflusskühler entstehen Mono- und Dinitroheptan nebst CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (Worstall, *Am.* **20**, 209).

2) * ***Isoheptan, Aethylisoamyl, 2-Methylhexan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (Francis, Young, *Soc.* **73**, 906, 922). — Kp: 89,9—90,4°. D^0_4: 0,70670.

4) * ***Methyläthylpropylmethan, 3-Methylhexan*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus $CH_3.CH_2.CH(CH_3).CH_2J$, C_2H_5J und Natrium (Welt, *Bl.* [3] **11**, 1182; *A. ch.* [7] **6**, 121). — Flüssig. Kp: 80—88°. D^{17}: 0,7806. D^{60}: 0,729. $[\alpha]_D$ = 5,22° bei 17°.

8. * Oktane C_8H_{18} (*S. 104*).

1) * ***Normales Oktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_3$. Verdampfungswärme, specifische Wärme: Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289; Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 786. Kritische Constanten: Altschul, *Ph. Ch.* **11**, 590. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 297. Elektromagnetische Drehung: Schönrock, *Ph. Ch.* **11**, 785. Giebt bei Erwärmung mit Salpetersäure (D: 1,42) am Rückflusskühler Mono- und Dinitrooktan neben CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (Worstall, *Am.* **20**, 212).

3) ***3-Methylheptan*** $C_2H_5.CH(CH_3).(CH_2)_2.C_2H_5$. *B.* Aus $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2J$, C_3H_7J und Natrium (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 121). — Kp: 110—120°. D^{16}: 0,7075. D^{54}: 0,680 $[\alpha]_D$ = 1,28° bei 16°.

4) ***Oktan unbekannter Structur.*** *V.* Im Ohiopetroleum (Mabery, Hudson, *Am.* **19**, 255). — Kp_{760}: 119,5°. D^{20}: 0,7243. Giebt ein Oktylchlorid $C_8H_{17}Cl$ vom Kp_{50}: 83—84°, Kp_{760}: 164—166°.

5) ***Oktan unbekannter Structur.*** *V.* Neben dem Oktan vom Kp: 119,5° (s. Nr. 4) im Ohiopetroleum (Mabery, Hudson, *Am.* **19**, 255). — Kp: 124—125°. D: 0,7134. Giebt ein Oktylchlorid $C_8H_{17}Cl$ vom Kp_{50}: 89—91°, Kp_{760}: 173—174°.

S. 104, Z. 13 v. u. statt: „für C_9H_{20} sind 20" lies: „für C_9H_{20} sind 35".
S. 104, Z. 13 v. u. statt: „802 Formen" lies: „802 structurisomere Formen".
S. 104, Z. 12 v. u. statt: „Hermann, B. 13, 702" lies: „Hermann, B. 13, 792".

9. * Nonane C_9H_{20} (*S. 104—105*).

4) ***2,5-Dimethylheptan*** $(CH_3)_2CH.(CH_2)_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Kp: 128—134° (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 122). $D^{16,5}$: 0,8813. D^{65}: 0,8373 $[\alpha]_D$ = 5,64° bei 20°.

5) ***Dipropyläthylmethan*** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2CH.CH_2.CH_3$.(?). *B.* Entsteht neben Dimethyl-α-oxäthylpentamethylen(?) beim Erhitzen von Dibromdipropyl-Isopropylalkohol mit absolutem Alkohol und Zinkstaub (Oberreit, *B.* **29**, 2003). — Kp: 138—139°. D^{20}: 0,7407. n^{20}: 1,41564.

10. * Dekane $C_{10}H_{22}$ (*S. 105*).

1) * ***Normaldekan*** $CH_3.(CH_2)_8.CH_3$. *V.* In pennsylvanischem, canadischem und Ohiopetroleum (Mabery, *Am.* **19**, 419; Mabery, Hudson, *Am.* **19**, 482). Kp: 173—174°.

D^{20}: 0,7467. n: 1,4093. Latente Verdampfungswärme = 60,83 cal. (LOUGUININE, *Bl.* [3] 15, 47).

2) * ***Diisoamyl*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *V.* In pennsylvanischem, canadischem und Ohiopetroleum (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp: 163°. D^{20}: 0,7479. n: 1,4083 (M., H.). Kp: 159,66°; Spec. Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. Brechungsvermögen und Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 297. Kritische Temperatur = 330,4°; Kritischer Druck = 21,3 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Elektromagnetische Drehung = 10,988 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Mit HNO_3 entstehen zwei Mononitroderivate $C_{10}H_{21}.(NO_2)$ (Kp: 129—132° und 132—135°) und ein Dinitroderivat $C_{10}H_{20}(NO_2)_2$ (KONOWALOW, *B.* 29, 2199).

3) * ***3,6-Dimethyloktan*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Kp: 153—157°. D^{21}: 0,7301. D^{58}: 0,7049. $[\alpha]_D$ = 12,08° bei 21° (WELT, *A. ch.* [7] 6, 122).

7) ***Dekan von unbekannter Structur.*** *B.* Entsteht beim Erhitzen von Roseol (Rosenöl) mit HJ (bei 0° gesättigt) auf 200° (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, *Ж.* 24, 679). — Fl. Kp: 158—159°. D^0: 0,77003.

11. * Normalundekan $C_{11}H_{24} = CH_3.(CH_2)_9.CH_3$ (*S. 105*). *V.* In pennsylvanischem und Ohiopetroleum (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp: 196° bis 197°. D^{20}: 0,7581. n: 1,4158 (M., H.). Kp_{100}: 127,8—128,2° (SCHALL, *B.* 25, 1490).

Dasselbe (?) Undekan findet sich im flüchtigen Ameisenöl (erhalten durch Destillation von Formica rufa L. mit Wasser oder Alkohol) (SCHALL, *B.* 25, 1489). Kp_{720} = 192—194°. D^4 = 0,73995.

12. * Normaldodekan $C_{12}H_{26} = CH_3.(CH_2)_{10}.CH_3$ (*S. 105*). *V.* In pennsylvanischem und Ohiopetroleum (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp_{760}: 214—216°. D^{20}: 0,7684. n: 1,4209.

16. * Hexadekane $C_{16}H_{34}$ (*S. 106*).

3) ***Hexadekan von unbekannter Structur.*** Der feste, geruchlose Bestandtheil des Rosenöls besteht aus $C_{16}H_{34}$ (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, *Ж.* 24, 685). Geruchlose Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 36,5—36,8°. Kp: 350—380°. Schwer löslich in Alkohol von 75 %.

S. 106, Z. 25 v. u. statt: „7,8-Dimethyltetradekon" lies: „7,8-Dimethyltetradekan".

17. * Normalheptadekan $C_{17}H_{36} = CH_3.(CH_2)_{15}.CH_3$ (*S. 106*). Kp_0: 81°. Kp_{15}: 170° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

18. * Normaloktadekan $C_{18}H_{38} = CH_3.(CH_2)_{16}.CH_3$ (*S. 106*). Kp_0: 98° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

19. * Normalnonadekan $C_{19}H_{40} = CH_3.(CH_2)_{17}.CH_3$ (*S. 106*). Kp_0: 111° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

20. * Eikosane $C_{20}H_{42}$ (*S. 107*).

1) * ***Normaleikosan*** $CH_3.(CH_2)_{18}.CH_3$. Kp_0: 121° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

2) ***Bryonan.*** *V.* In den Blättern von Bryonia dioica (ETARD, *B.* 25 Ref., 287). — Nadeln, Schmelzp.: 69°; Kp: 400°; unlöslich in Alkohol.

21. * Normalheneikosan $C_{21}H_{44} = CH_3.(CH_2)_{19}.CH_3$ (*S. 107*). Kp_0: 129° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

22. * Normaldokosan $C_{22}H_{46} = CH_3.(CH_2)_{20}.CH_3$ (*S. 107*). Kp_0: 136,5° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

23. * Normaltrikosan $C_{23}H_{48} = CH_3.(CH_2)_{21}.CH_3$ (*S. 107*). Kp_0: 142,5° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

26. * Heptakosane $C_{27}H_{56}$ (*S. 107*).

1) * ***Normalheptakosan*** $CH_3.(CH_2)_{25}.CH_3$. Kp_0: 172° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323).

2) ***Heptakosan(?) von unbekannter Structur.*** *V.* Im Neroli-Oel (E. u. H. Erdmann, *B.* **32**, 1214). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 54—56°.

7. * **Normalhentriakontan** $C_{31}H_{64} = CH_3.(CH_2)_{29}.CH_3$ (*S. 107*). Kp_0: 199° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1323).

8. * **Dotriakontan** $C_{32}H_{66}$ (*S. 107*). Kp_0: 205° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1323).

* **Petroleum** (*S. 108*). Das Petroleum aus Pennsylvanien und aus Ohio enthält in em von 150°—220° siedenden Theile als Hauptbestandtheile die Grenzkohlenwasserstoffe eben Beimengungen, unter denen die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu nennen sind. as canadische Petroleum enthält in den Fractionen zwischen 196° und 214° Kohlenasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, welche aber nicht zu den Olefinen gehören und sich auch on den Naphtenen des russischen Petroleums durch geringeres specifisches Gewicht nterscheiden (Mabery, *Am.* 19, 419). Amerikanisches, russisches und galizisches Petroum enthalten die gleichen Klassen von Kohlenwasserstoffen (Paraffine, Polymethylene der „Naphtene" und aromatische Kohlenwasserstoffe) in verschiedenem Mengenverhältss; das russische Petroleum ist am reichsten, das amerikanische Petroleum am ärmsten Naphtenen (Young, *Soc.* **73**, 918). In einem südamerikanischen Petroleum sind Proucte von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Naphtene enthalten (Mabery, ittelberger, *Am.* **19**, 374).

Kaukasische Naphta. Specifisches Gewicht der zwischen 30° und 100° in Abänden von 2 zu 2° aufgefangenen Destillate: Markownikow, *B.* **30**, 974. — Vorkommen on cyclischen Kohlenwasserstoffen in den niedrigsiedenden Theilen der kaukasischen aphta: Markownikow, *B.* **30**, 974.

Ozokerit. Eintheilung in folgende Varietäten:

	C	H	D	Schmelzp.
Ozokerit . .	84—86 %	13,5—14,5 %	0,85—0,93	61—65,5°
Pietrizikit . .	84—85 %	14—15 %	0,94—0,95	82—90°
Moldovit . .	84,5—85 %	14—15 %	0,96—0,97	95—100°

strati, *C.* **1897** I, 1222).

S. 108, Z. 8 v. u. statt: „$C_{27}H_{58}$" lies: „$C_{27}H_{56}$".

B. * Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*S. 109—125*).

Cyclohexan und Homologe desselben sind in Bd. ***II***, *S. 14—16, bezw. dem Supplement dazu zu suchen!*

Nomenclatur der Alkylene: Die Bezeichnung erfolgt wie bei den Kohlenwasseroffen C_nH_{2n+2} (s. S. 10) unter Zufügung der Endsilbe „en" (statt „an"). Sind keine Seitentten vorhanden, so steht die 1 der doppelten Bindung am nächsten, z. B. $\overset{1}{C}H_2:\overset{2}{C}H.\overset{3}{C}H_3$ ropen. Den Ort der doppelten Bindung bezeichnet man mit der Ziffer desjenigen, an r Doppelbindung betheiligten Kohlenstoffatoms, welchem die niedrigere Ziffer zukommt:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{2}{\dot{H_3.CH}}}.\overset{3}{C}H_2.\overset{4}{C}H:\overset{5}{C}H_2$$ 2-Methyl-Penten(4). Geschlossene Ringe erhalten denselben Namen ie die gesättigten Kohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffzahl, dazu die Vorsilbe yclo": $CH_2<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH_2$ Cyclohexan.

V. Olefine finden sich in den leichten Oelen, welche aus schweren Mineralölen durch ässige Ueberhitzung der Dämpfe (Cracking-Process) oder durch Destillation unter Ueberuck erhalten werden (Engler, *B.* **30**, 2908).

B. Naphtene entstehen neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von tten unter Druck (Engler, Lehmann, *B.* **30**, 2367, 2565).

Darst. cyclischer Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Aus ihren Brom- und Jod-Substitutionsoducten, welche aus den entsprechenden Alkoholen durch HBr bezw. HJ entstehen, rch Reduction mit Zinkpalladium in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (Zelinsky, **31**, 3205).

Die in den Destillaten der natürlichen Petroleumarten, des Steinkohlen- und des raunkohlen-Theers und in den Druckdestillaten aus Fetten enthaltenen ungesättigten ohlenwasserstoffe nehmen beim längeren Stehen in verschlossenen Gefässen merklich an ecifischem Gewicht unter Polymerisirung zu (Engler, *B.* **30**, 2358).

Ueber Einwirkung von *Salpetersäureanhydrid, Untersalpetersäure und salpetriger Säure* auf Alkylene vgl. DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064; IPATJEW *Ж* **31**, 441; *C.* **1899** II, 178. *Nitrosylchlorid* bildet aus Alkylenen $RR_IC:CHR_{II}$ die Chlorketoxime $RR_ICCl.C(:N.OH).R_{II}$ (IPATJEW, *Ж* **31**, 426; *C.* **1899** II, 176).

Carbüre der Form $R_IR_{II}C:CH_2$ liefern Additionsproducte mit 2 Mol. *Chlorzink* (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 359). Wasser zerlegt diese Verbindungen unter Bildung tertiärer Alkohole und HCl-Gas erzeugt tertiäre Chloride. $R_IR_{II}C:CH_2 + H_2O = R_IR_{II}C(OH).CH_3$; $R_IR_{II}C:CH_2 + HCl = R_IR_{II}CCl.CH_3$. Alkylene verbinden sich mit *Quecksilbersulfat* zu in Wasser unlöslichen Verbindungen: $(SO_4Hg.HgO)_3C_nH_{2n} = (SO_4{<}^{Hg}_{Hg}{>}O)_3C_nH_{2n}$ (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1145).

Bei 300° verbinden sich Alkylene mit *Essigsäure* zu Acetaten $C_2H_3O_2.C_nH_{2n+1}$ (BÉHAL, DESGREZ, *C. r.* **114**, 676). Bei Gegenwart von Chlorzink entstehen aus den tertiären Alkylenen durch Einwirkung von *organischen Säuren* schon bei gewöhnlicher Temperatur die Ester tertiärer Alkohole (KONDAKOW, *B.* **26** Ref., 1013).

1. *Aethylen $C_2H_4 = CH_2:CH_2$ (*S. 111*).

B. Bei der Zersetzung von Uraniumcarbid mit Wasser (neben anderen gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff) (MOISSAN, *Bl.* [3] **17**, 15). Aus Glykolbromhydrin durch Einwirkung von Zinkstaub und Weingeist (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 900; *C.* **1899** I, 591). Bei der Einwirkung von Acetylen auf Natriumammonium: $3C_2H_2 + 2NH_3Na = C_2Na_2.C_2H_2 + C_2H_4 + 2NH_3$ (MOISSAN, *C. r.* **127**, 914). — *Darst.* Das aus Alkohol durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltene Aethylen enthält in geringer Menge eine leicht condensirbare Beimengung, welche zurückbleibt, wenn man das Aethylen verflüssigt und dann gegen —80° wieder verdampft. Das aus Alkohol durch Einwirkung von Borsäureanhydrid bereitete Aethylen ist dagegen frei von solchen Beimengungen (VILLARD, *A. ch.* [7] **10**, 389). — Schmelzp.: —169°. Kp_{757}: —102,7° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 49, 1821). Dichte des flüssigen Aethylens: 0,6095 (L., K., *B.* **32**, 1417). Dampfspannung bei Temperaturen von —104° bis + 9,9°: VILLARD, *A. ch.* [7] **10**, 395. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei constantem Druck = 341,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **30**, 557). — Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 569. Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung polymerisirt sich Aethylen zu einer gelben, schwer beweglichen Flüssigkeit von starkem, nicht unangenehmem Geruch, die über 200° siedet (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 138). Wird beim Ueberleiten über fein vertheiltes Ni, welches auf ca. 300° erhitzt ist, in Kohlenstoff, Aethan, Methan unter gleichzeitiger Bildung von H (Folge einer secundären Reaction) zersetzt; Cu, Co, Fe, Pt, Pd üben eine solche Wirkung nicht aus (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **124**, 616, 1358). Wird beim Schütteln mit 5%ig. $KMnO_4$-Lösung fast momentan oxydirt (V. MEYER, SAAM, *B.* **30**, 1939). Geschwindigkeit der Absorption durch H_2SO_4 im Hinblick auf die etwaige Verwerthung zur technischen Darstellung von Alkohol: FRITSCHE, *Ch. J.* **20**, 266. Durch Einwirkung von N_2O_4 entsteht Aethylennitrit $C_2H_4N_2O_3$, von N_2O_5 Aethylenglykoldinitrat (DEMJANOW, *C.* **1899**, I, 1064).

S. 112, Z. 20 v. u. füge nach „Butlerow" hinzu „Gorjainow".
S. 112, Z. 19, v. u. statt: „193" lies: „196".

Quantitative Bestimmung in Gasgemengen durch Addition von Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr: HARBECK, LUNGE, *Z. a. Ch.* **16**, 26.

Aethylen-Hydrat, $C_2H_4, 6H_2O$. *B.* aus C_2H_4 und Wasser unter Druck bei niederer Temperatur. — Reguläre Krystalle; Dissociationsspannung bei 0° 5,5 Atm., bei 17° 44,8 Atm. Molekulare Bildungswärme = 15,4 Cal. (VILLARD, *A. Ch.* [7] **11**, 367).

Gemischte Hydrate von Aethylen mit CCl_4, $CHCl_3$ und anderen Halogenderivaten: FORCRAND, THOMAS, *C. r.* **125**, 109.

2. *Propylen C_3H_6.

1) * ***Propylen, Propen*** $CH_3.CH:CH_2$ (*S. 113*). *B.* Beim Durchleiten von Trimethylen durch glühende Röhren (TANATAR, *B.* **32**, 702, 1965). Aus 1-Brompropyläthyläther, sowie aus Allylbromid durch Einwirkung von Zinkstaub in 95%igem Alkohol (WOLKOW, B. N. MENSCHUTKIN, *Ж.* **30**, 559; *B.* **31**, 3071). — Bleibt in flüssiger Luft flüssig; Kp_{749}: —50,2° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei const. Druck = 499,3 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 739). Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 571. Verhalten gegen Quecksilbersulfat: DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1147. 1 g reine conc. H_2SO_4 löst bei 18° 470 ccm Propylen unter Bildung von $[(CH_3)_2CH]_2SO_4$ (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **4**, 104).

2) * ***Trimethylen, Cyclopropan*** $CH_2<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}$ (*S. 114*). Das aus gewöhnlichem Trimethylenbromid, Zinkstaub und Alkohol dargestellte Trimethylen enthält nach Wolkow u. B. N. Menschutkin (*B.* **31**, 3067; vgl. dazu auch Tanatar, *B.* **32**, 702) in der Regel 20—25% Propylen, von welchem es durch Waschen mit Brom befreit wird. Nach Gustavson (*C. r.* **128**, 437; *J. pr.* [2] **59**, 302) stammt das Propylen daher, dass das gewöhnliche Trimethylenbromid eine Beimengung von Propylenbromid enthält; man erhält indessen auch aus gewöhnlichem Trimethylenbromid ein fast propylenfreies Trimethylen, wenn man die ersten Portionen des entwickelten Gases verwirft und nur die folgenden aufsammelt. — Schmelzp.: —126°. Kp_{749}: ca. —35° (Ladenburg, Krügel, *B.* **32**, 1821). Mol. Verbrennungswärme bei const. Druck = 507,8 Cal. (Berthelot, Matignon, *Bl.* [3] **11**, 739). Liefert beim Durchleiten durch glühende Röhren Propylen (Tanatar, *B.* **32**, 702, 1965). Trimethylen bleibt beim Erhitzen zur dunklen Rothgluth unverändert, liefert bei höherem Erhitzen Aethylen und Zersetzungsprodukte desselben; beim Durchleiten von Trimethylen mit Luft durch ein glühendes Rohr entsteht Formaldehyd (Wolkow, B. N. Menschutkin, *B.* **31**, 3067). Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 572. 1 g reine H_2SO_4 absorbiert langsam 480 ccm Trimethylen (Berthelot, *A. ch.* [7] **4**, 102) unter Bildung von $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.SO_4$. {Chlor wirkt an der Sonne explosionsartig; im zerstreuten Tageslicht} entstehen Mono- und Dichlormethylen, Trimethylenchlorid, 1,3,3-Trichlorpropan und wenig 1,2,3-Trichlorpropan (Gustavson, *J. pr.* [2] **50**, 381). Bei der Einwirkung von Brom entstehen stets neben Trimethylenbromid nennenswerthe Mengen von Propylenbromid (Gustavson, *C. r.* **128**, 437; *J. pr.* [2] **59**, 302).

3. * Butylene C_4H_8.

2) ***2-β-Butylen (Pseudobutylen, Buten(2), symmetrisches Dimethyläthylen)*** (*S. 114*) existirt in 2 stereoisomeren Modificationen.

a) *cis-Pseudobutylen $\begin{matrix}H.C.CH_3\\ \|\\ H.C.CH_3\end{matrix}$ ist die im Hauptwerk angeführte Verbindung. *B.* Wird aus Hydrojodtiglinsäure beim Kochen des Natriumsalzes erhalten. Kp: +1° bis 1,5°. Giebt mit Brom ein Pseudobutylenbromid vom Kp 158°, das durch alkoholisches Kali in Brombutylen vom Kp 93,5° übergeht (Wislicenus, Talbot, Henze, *C.* **1897 II**, 262).

b) trans-Pseudobutylen $\begin{matrix}H\ .\ C.CH_3\\ \|\\ CH_3.C.H\end{matrix}$. *B.* Entsteht aus Hydrojodangelicasäure durch Kochen des Na-Salzes. Sehr leicht bewegliche und verdampfende Flüssigkeit. Kp: +2,5°. Addirt Brom unter Bildung des Pseudobutylendibromürs vom Kp 161°, das durch alkoholisches Kali Bromwasserstoffcrotonylen vom Kp 85° liefert (Wislicenus, Talbot, Henze, *C.* **1897, II**, 261).

3) *γ-***Butylen, Methylpropen*** $(CH_3)_2C:CH_2$ (*S. 114*). Verbindet sich in Gegenwart von $ZnCl_2$ mit Acetylchlorid zu einem Keton $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO\,CH_3$, das in der Wärme sofort in Mesityloxyd und HCl zerfällt (Kondakow, *Ж.* **26**, 12); liefert beim Stehen mit Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ tertiären Essigsäurebutylester und Mesityloxyd.

Verbindungen mit Metallsalzen: Dimethyläthylenmercurosomercurinitrat $C_4H_8<^{HgNO_3}_{Hg_2NO_3}$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von $HgNO_3$ mit Trimethylcarbinol (Denigès, *C. r.* **126**, 1043). Explodirt durch Stoss und Erhitzen, entwickelt beim Behandeln mit HCl reichliche Mengen Methylpropen. — Verbindung mit Quecksilbersulfat $\left(SO_4<^{Hg}_{Hg}>O\right)_3C_4H_8$. *B.* Durch Einleiten von Methylpropen in eine warme, saure Lösung von Quecksilbersulfat (Denigès, *C. r.* **126**, 1147). Löst sich in HCl unter Aufbrausen, indem der Kohlenwasserstoff entweicht.

4) ***Methylcyclopropan*** $CH_3.CH<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}$. *B.* Beim Erwärmen, erst auf 40—45°, schliesslich auf 80°, von einem Gemisch aus 10 g 1,3-Dibrombutan, 12 g Zinkstaub und 20 g Alkohol (von 70%) (Demjanow, *B.* **28**, 22). — Gas, verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann bei +4° bis +5°. D^{20}: 0,6912. Liefert mit HJ (spec. Gew. 1,96) 2-Jodbutan. Mit Vitriolöl entsteht Butylalkohol u. A.

4. *Amylene C_5H_{10} (*S. 116—118*).

Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Fuselöl entsteht auch $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$, $(CH_3)_2CH.C_2H_5$ und wenig $CH_3.CH:CH.C_2H_5$ (Kondakow, *Ж.* **24**, 113).

1) * ***Normales 1-Amylen, Penten(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 116*). *Die im Hptw. angegebene Bildungsweise aus Fuselöl und $ZnCl_2$ ist zu streichen* (vgl. KONDAKOW, Ж. **24**, 113).

2) * ***Isopropyläthylen, 2-Methylbuten(3)*** $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ (*S. 116*). *B.* Aus Isopropyläthylendibromid und Zinkstaub in alkoholischer Lösung (IPATIEW, Ж. **30**, 292; *C.* **1898** II, 472). Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (KONDAKOW, Ж. **24**, 113). — Verbindet sich nicht mit $ZnCl_2$ (K.).

3) * ***s-Methyläthyläthylen, Penten(2)*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_3$ (*S. 116*). *B.* Aus activem Amylalkohol (TISSIER, *Bl.* [3] **9**, 100) und $ZnCl_2$ (KONDAKOW, Ж. **24**, 113). Verbindet sich nicht mit $ZnCl_2$ (K.).

4) * ***a-Methyläthyläthylen, 2-Methylbuten(1)*** $CH_3.CH_2.C(CH_3):CH_2$ (*S. 116*). Verbindung $C_5H_{10}.2ZnCl_2$. Aeusserst zerfliessliche Prismen, erhalten durch Stehen von feuchtem 2-Methylbuten(1) mit $ZnCl_2$ (KONDAKOW, Ж. **25**, 354). Liefert mit Wasser 2-Methylbutanol(2) und mit HCl-Gas 2-Methyl-2-Chlorbutan.

5) * ***Trimethyläthylen, 2-Methylbuten(2)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ (*S. 117*). *V.* Im „Isopren" aus Kautschuk (IPATIEW, WITTORF, *J. pr.* [2] **55**, 3). *B.* Aus 2,3-Dibrom-3-Methylbutan und aus 2,4-Dibrom-2-Methylbutan durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung (IPATIEW, Ж. **30**, 292; *C.* **1898** II, 472). — *Darst.* Durch Zutropfenlassen von tertiärem Amylalkohol zu auf 60—70° erwärmter krystallisirter Oxalsäure (KAHLBAUM, DRP. 66866, *Frdl.* III, 980). — Kp: 35—38° (J.). Ausdehnung: $1 + 0{,}00145871.t + 0{,}0_5338435.t^2 + 0{,}0_8339536.t^3$ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 277). D^0_4: 0,68499. Verbrennungswärme: ZOUBOW, Ж. **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Magnetisches Drehungsvermögen = 6,208 (PERKIN, *Soc.* **67**, 256). Liefert mit Acetylchlorid (und etwas $ZnCl_2$) 2,3-Dimethyl-2-Chlor-Pentanon(4). Mit Essigsäureanhydrid (+ $ZnCl_2$) entstehen tertiärer Essigsäureamylester, Methylmesityloxyd $C_7H_{12}O$ und die Verbindung $C_7H_{12}O.C_2H_4O_2$.

Verbindungen mit Metallsalzen $C_5H_{10}.2ZnCl_2$. Prismen, erhalten beim Stehen von feuchten 2-Methylbuten(2) mit festem $ZnCl_2$ (KONDAKOW, Ж. **25**, 35). Liefert mit Wasser 2-Methyl-Butanol(2) und mit HCl-Gas 2-Chlor-2-Methylbutan. — $(SO_4Hg.HgO)_3.C_5H_{10}$. *B.* Aus Quecksilbersulfat und Trimethyläthylen (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1146). Gelb, löslich in HCl unter Abspaltung des Kohlenwasserstoffs.

7) * ***Pentamethylen, Cyclopentan*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vert \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 117*). *V.* In der Siedefraction 48—51° der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 975). Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). — *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Th. Jodcyclopentan in 5 Th. Alkohol mit Zinkgranalien und fügt allmählich rauchende HCl hinzu (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 327). — Oel. Kp: 50,2—50,8°. $D_4^{20,5}$: 0,7506. Brechungsvermögen: W., H. Brom wirkt erst bei höherer Temperatur ein und dann substituirend. Giebt bei Behandlung mit HNO_3, neben einem secundären Nitroproduct, Glutarsäure.

S. 118, Z. 20 v. u. statt: „A. 13" lies: „A. 113".

8) ***1,1-Dimethyltrimethylen, 1,1-Dimethylcyclopropan*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln von Pentaglykolbromid $(CH_3)_2C(CH_2Br)_2$ mit Zinkstaub und 75%igem Alkohol (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] **58**, 458). — Besitzt schwachen Naphtageruch. Kp: + 21°; D_4^{20}: 0,6604; n_D^{20}: 1,3659. Nimmt Br unter Entfärbung und Zischen auf, ist aber gegen 1%ige $KMnO_4$-Lösung ziemlich beständig. Ist zum Unterschiede vom Isopropyläthylen bei 0° in verdünnter H_2SO_4 (2 Vol. Säure, 1 Vol. H_2O) löslich. Geht beim Schütteln mit rauchender HJ in Dimethyläthylcarbinjodid $CH_3.CH_2.CJ(CH_3)_2$ über.

Verbindung $C_5H_{10}ONCl$ aus Amylen und Nitrosylchlorid (*S. 118, Z. 9 v. o.*) *ist hier zu streichen; vgl. dagegen Spl. zu S. 1030.*

5. * Hexylene C_6H_{12} (*S. 118—119*).

1) * ***Normal-Hexylen, Hexen(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 118*). *B.* Scheint auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf secundäres Hexyljodid (aus Mannit) zu entstehen (WELT, *B.* **30**, 1494).

2) * ***s-Methylpropyläthylen, Hexen(2)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$ (*S. 118*). Das von HECHT und STRAUSS (*A.* **172**, 62) aus Hexyljodid + alkoholischem KOH dargestellte Hexylen dürfte z. Th. aus Normal-Hexylen $CH_3(CH_2)_3.CH:CH_2$ bestehen (WELT, *B.* **30**, 1494). — D^t_4: $0{,}70271 - 0{,}0_392892.t$; Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 302. Latente Verdampfungswärme = 92,76 (JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790). Verbrennungswärme: ZOUBOW, Ж. **30**, 933; *C.* **1899** I, 586. Magnetische Drehung = 7,453 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785; PERKIN, *Soc.* **67**, 257).

3) ***Pseudobutyläthylen*** $(CH_3)_3C.CH:CH_2$ (*S. 119*). *Die im Hptw. befindlichen Angaben sind zu streichen, da sie sich auf Tetramethyläthylen beziehen.* — *B.* Entsteht neben Tetramethyläthylen bei 2-tägigem Kochen von $(CH_3)_3C.CHBr.CH_3$ mit festem Kali (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 470). — Flüssigkeit. Kp: 56—58°. D^0: 0,6795. Mischbar mit Alkohol, Aether und CS_2.

4. ****Tetramethyläthylen, 2,3-Dimethylbuten(2)*** $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ (*S. 119*). *B.* Aus Pinakolinjodid $(CH_3)_3C.CHJ.CH_3$ und Silberacetat oder bei der Destillation dieses Jodids mit Wasser (Friedel, Silva, *J.* **1873**, 339). Entsteht neben $(CH_3)_3C.CH:CH_2$ beim Kochen von $(CH_3)_3C.CHBr.CH_3$ mit festem Kali (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 476). Wird am besten dargestellt durch 6-tägiges Erhitzen, im Rohr auf 100° von $(CH_3)_3C.CHBr.CH_3$ mit 1 Mol.-Gew. conc. wässerigem Ammoniak (C.). Bei allmählichem Eintragen, bei höchstens 15—20°, von 20 g Zinkstaub in 40 g Tetramethyläthylenbromid $(CH_3)_2CBr.CBr(CH_3)_2$, vertheilt in 200 ccm Eisessig (Thiele, *B.* **27**, 455). Aus Tetramethyläthylenbromid entsteht durch Einwirkung von Kali ein Gemisch von viel Tetramethyläthylen mit Diisopropylen (?) und hochsiedenden Producten (Kondakow, *J. pr.* [2] **59**, 294). Entsteht auch bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf Tetramethyläthylenbromid (Solonina, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). Bei der Destillation von Dimethylisopropylcarbinol mit H_2SO_4 (1:5) (Reformatsky, Plesconossow, *B.* **28**, 2841). — Kp: 70° (Fr., S.). Kp: 71—74° (So.). Verbindet sich in der Kälte mit HJ. Mit Natriumnitrit und alkoholischer HCl entsteht unter Blaufärbung der Reactionsflüssigkeit das 2-Chlor-3-Nitroso-2,3-Dimethylbutan (Thiele, *B.* **27**, 455).

7) ****Methylpentamethylen, Methylcyclopentan*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$ (*S. 119*). *V.* In der Fraction 69—71° der kaukasischen Naphta (Markownikow, *B.* **30**, 1223; Aschan, *B.* **31**, 1803). Im amerikanischen Petroleum (Young, *Soc.* **73**, 906). — *B.* Bei der Reduction des β-Jodmethylcyclopentans mit dem Zn-Cu-Paar (Markownikow, *B.* **30**, 1222, 1225; *Ж.* **31**, 214; *C.* **1899** I, 1211; *A.* **307**, 336). Bei Einwirkung von conc. HJ auf β-Oxy- (vgl. auch Zelinsky, *B.* **30**, 390) bezw. Amido-Methylpentamethylen bei 210° bezw. 250° (M.). Durch Erhitzen von Benzol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 280° während 24 Stunden (Kijner, *J. pr.* [2], **56**, 364; *Ж.* **29**, 584; vgl. Wreden, Znatovicz, *A.* **187**, 163). Durch 6-stündiges Erhitzen auf 230° von 1 Vol. Jodcyclohexan (aus Cyclohexanon) mit 9 Vol. HJ (D: 1,96) (Zelinsky, *B.* **30**, 388; vgl. auch *B.* **28**, 1023). Beim Erhitzen von Amido- oder Chlor-Cyclohexan mit HJ auf 250° (M.). — Flüssig. Kp_{742}: 71,5—72,5°. D^{21}_4: 0,7501. n = 1,4105 bei 18° (Z.). Kp_{759}: 71—72°. D^0_0: 0,76406. D^{20}_0: 0,7430 (M.). Kp_{752}: 72—73°. D^{20}_0: 0,7489. n_D^{20}: 1,4101 (K.). Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Riecht benzinartig. Wird durch eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure auch in der Wärme schwer angegriffen; von rother Salpetersäure wird es lebhaft oxydirt, wobei Ameisensäure, viel Essigsäure und Glutarsäure entstehen. Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure (D: 1,075) auf 115—120° entsteht, neben zweibasischen Säuren, ein tertiäres Nitroproduct; beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entstehen Bernsteinsäure, Essigsäure und ein indifferenter, in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether leicht löslicher Körper vom Schmelzp. 185—187°, der campherartig riecht. Beim Erhitzen mit gewöhnlicher conc. Salpetersäure entsteht auch etwas Nitrobenzol (Aschan, *B.* **31**, 1804). Ueber Chlorirungsproducte siehe: Markownikow, *Ж.* **31**, 235; *C.* **1899 I**, 1212.

13) ***Cyclohexan, Hexamethylen*** $\underline{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2}$ *siehe Hptw. II, S. 14* (*Hexahydrobenzol*) *und Spl. dazu.*

6. *Heptylene C_7H_{14} (*S. 119—120*).

1) ****Normales Heptylen, Hepten(1)*** $CH_3.(CH_2)_4.CH:CH_2$ (*S. 119*). *B.* Bei längerem Erhitzen von Palmitinsäure-n-heptylester in einer CO_2-Atmosphäre auf 350° (Ausbeute: 95 %.) (Welt, *B.* **30**, 1495.) — Kp: 95°.

3) ****2,4-Dimethylpenten(3)*** $(CH_3)_2C:CH.CH(CH_3)_2$ (*S. 120*). *B.* Entsteht neben α-α-γ-γ-Tetramethylbutyrolacton bei 7-stündigem Erhitzen auf 160° von αα-Dimethyl-β-isopropyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure (1:5) (Reformatsky, *B.* **28**, 2844).

9) ****Heptylen aus der Harzessenz*** (*S. 120*). *B.* Beim Behandeln des Heptins C_7H_{12} (aus Harzessenz) mit Vitriolöl (Renard, *A. ch.* [6] **1**, 234; Maquenne, *B.* **25** Ref., 420).

15) ***Methyldiäthyläthylen, 3-Aethylpenten(2)*** $(C_2H_5)_2C:CH.CH_3$. *B.* Aus Triäthylcarbinol durch Erhitzen mit Oxalsäure auf dem Wasserbade (Saytzew jun., *J. pr.* [2] **57**, 38.) — Flüssigkeit; D^{15}_4.0,72544; Kp: 97—98°. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat neben regenerirtem Triäthylcarbinol nur Propionsäure und Essigsäure.

16) ***1,3-Dimethylcyclopentan*** $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\ \vdots \\ CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CH_2$. *B.* Bei 6-stündigem Erhitzen

auf 220° von 1,3-Dimethylcyclopentanol(2) mit HJ (D: 1,96) (ZELINSKY, RUDSKY, *B.* **29**, 404). — Flüssig. Kp_{743}: 93°. $D^{20}{}_4$: 0,7543. n^{20}: 1,4130.

17) ***Kohlenwasserstoff*** C_7H_{14} ***(Dimethylcyclopentan?).*** *V.* In der Fraction 91—93° der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, LASKOWSKY, *B.* **30**, 976). — Giebt beim Nitriren, neben anderen Producten, einen tertiären Nitrokohlenwasserstoff $C_7H_{13}NO_2$ (Kp_{40}: 98—99°), aus welchem ein Amin (Kp: 131—132°, $D^0{}_0$: 0,8299) und weiter mit $NaNO_2$ ein tertiärer Alkohol (Kp: 144—145°) dargestellt wurden.

18) ***Heptamethylen, Cycloheptan, Suberan*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ \cdot\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus Suberylchlorid $C_7H_{13}J$ und Kupferzink mit wenig HCl und fügt, im Laufe von 5 Tagen, allmählich die theoretische Menge HCl hinzu (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 548). — Oel. Kp_{743}: 117—117,5° (i. D.). D^0: 0,8253, D^{20}: 0,8094. Molekulare Verbrennungswärme = 1097,0 Cal. (STOHMANN, *Ж.* **27**, 292). Beim Erhitzen mit Brom im Rohr entsteht Pentabromtoluol.

7. *Oktylene C_8H_{16} (*S. 121—122*).

1) ****Normales Caprylen(?)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH:CH_2$ (*S. 121*). *B.* Durch Erhitzen von Oktyljodid mit Chinolin (KONOWALOW, *Ж.* **26**, 382). — *Darst.* Caprylalkohol (Hexylmethylcarbinol) wird unter sorgfältigem Kühlen in PCl_3 eintropfen gelassen (JAROSCHENKO, *Ж.* **29**, 225; *C.* **1897** II, 334). — $D^t{}_4$: 0,73876 — $0,0_3823.t$. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 298. Elektromagnetische Drehung = 9,406 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785). Beim Erhitzen mit HNO_3 (D: 1,075) (im Rohr auf 100°) entsteht Nitrooktylen (K.). Liefert mit H_2SO_4, unter Kühlung, Dicaprylen und Tricaprylen (?).

Dicaprylen $(C_8H_{16})_2$. *B.* Entsteht neben Tricaprylen (?) bei allmählichem Eintragen unter 0° von 1 Vol. Caprylen in 2 Vol. Schwefelsäure (D: 1,64) (ROSSOLIMO, *Ж.* **26**, 254). — Oel. Kp_{150}: 210—220°. D^0: 0,8360; D^{17}: 0,8251.

3) ****Diisobutylen*** $(CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_3 = CH_2:C(CH_3).CH_2.C(CH_3)_3$ (?) (*S. 121*). *B.* Entsteht, neben Oktylchlorid und wenig Triisobutylen, beim Stehen im Rohr von 10 g trockenem Tertiärbutylchlorid $(CH_3)_3CCl$ mit 1 Mol.-Gew. Isobutylen und 1 g $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 789). D^0: 0,7326; D^{21}: 0,7158.

21) ***„Camphocean" (Trimethylcyclopentan)*** $\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH(CH_3)\\ \cdot\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$. Nach BREDT (*A.* **299**, 162) Muttersubstanz aller wahren Campherderivate.

S. 122, Z. 11 v. o. statt „Storer, A." lies: „Storer, Z."

8. *Nonylene C_9H_{18} (*S. 122—123*).

4) ****Propylhexamethylen Propylcyclohexan*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.C_3H_7\\ \cdot \qquad \cdot\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 122*). *B.* Findet sich unter den Reductionsproducten des Chinolins durch HJ (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1477). Man erhitzt 0,6 ccm Propylbenzol mit 20 ccm höchst gesättigter HJ 24 Stunden auf 270—280° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* **26**, 41). Man reinigt das Product durch Behandeln mit HNO_3 im Kältegemisch. — Kp: 140—142°. D^0: 0,7819; $D^{20}{}_0$: 0,7671. Beim Behandeln mit Brom + $AlBr_3$ entsteht eine kleine Menge bei 230° schmelzender Krystalle $C_9H_9Br_3$ (Tribrompseudocumol?).

9. *Dekylene $C_{10}H_{20}$ (*S. 123.*)

3) ****Diisoamylen*** $(CH_3)_2C:C(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.CH_3 = CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.CH:C(CH_3).CH_2.CH_3$(?) (*S. 123.*). *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen, unter Umschütteln, von 10 g Tertiäramylchlorid $(CH_3)_2CCl.C_2H_5$ mit 1 Mol.-Gew. Trimethyläthylen und 1 g $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 797). — Einwirkung von NOCl: IPATIEW, *Ж* **31**, 433; *C.* **1899** II, 176.

10) ***Dekylen aus 1,2-Methyläthyläthylen*** $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.CH:C(CH_3).CH_2.CH_3$. *B.* Aus 70 g Penten(2), 106 g Tertiäramylchlorid und 2 g $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 808). — Kp: 157—157,5°. D^0: 0,7845; D^{20}: 0,7765.

11) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{20}$ ***aus Diamylalkohol.*** *B.* Diamylalkohol $C_{10}H_{22}O$ wird mit Kaliumdisulfat erhitzt (GUERBET, *C. r.* **128**, 1003). — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 155°; D_0: 0,7705.

10. *Undekylene $C_{11}H_{22}$ (*S. 123—124*).

5) ***Aus canadischem Petroleum*** (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). Kp_{760}: 196—197°; D^{20}: 0,7729; n: 1,4219. Addirt weder Halogene noch SO_3, ist

also kein Glied der Aethylenreihe und wegen des niedrigen specifischen Gewichtes auch kein Naphten.

11. * Duodekylene $C_{12}H_{24}$ (*S. 124*).

7) ***Aus canadischem Petroleum*** (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). Kp_{745}: 212—214°. D^{20}: 0,7854. n: 1,4212. Addirt weder Halogene noch SO_3, ist also kein Olefin und wegen des niedrigen specifischen Gewichtes kein Naphten.

15. * Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$ (*S. 124—125*).

1) * ***Ceten*** $CH_3.(CH_2)_{13}.CH:CH_2$ (*S. 124*). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **14**, 188.

3) ***Dicaprylen*** $(C_8H_{16})_2$ siehe S. 20 sub **7**, Nr. 1.

S. 125, Z. 23 v. u. statt: „B. 67" lies: „A. 67".

C. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (*S. 126—137*).

Nomenclatur: Kohlenwasserstoffe, in welchen eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome vorkommt, erhalten die Endung „in". Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen erhalten die Endung „diën". Den Ort der mehrfachen Bindung bezeichnet man nach dem Kohlenstoffatome, an welchem diese Bindung beginnt.

1 2 3 4 $CH_3.C\vdots C.CH_3$ Butin (2)	1 2 3 4 $CH\vdots C.CH_2.CH_3$ Butin (1)	1 2 3 4 $CH_2:CH.CH:CH_2$ Butadiën (1,3)

Die Homologen benennt man nach dem Stammkohlenwasserstoff mit längster normaler Kette. Man beginnt zu zählen, wo sich die nächste Seitenkette befindet. Ist keine solche vorhanden, so steht die 1 möglichst nahe der mehrfachen Bindung.

CH_3 $CH_3.\dot{C}H.C\vdots CH$ 1 2 3 4 2-Methylbutin (3).	CH_3 $CH_3.\dot{C}:CH.CH_2.CH:CH_2$ 1 2 3 4 5 6 2-Methylhexadiën (2,5).

Kohlenwasserstoffe vom Typus $RR_1C:C:CH_2$ — *gem. disubstituirte Allenkohlenwasserstoffe* — werden in guter Ausbeute aus gem.-bisubstituirten Acetonen $RR_1CH.CO.CH_3$ durch Behandlung mit PCl_5 und darauffolgendes Erhitzen der so entstehenden Chloride mit alkoholischem Kali auf 150—170° erhalten (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 518).

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit dreifacher Bindung liefern mit *Essigsäure* bei 280° Additionsproducte, aus denen durch Wasser Ketone abgeschieden werden. Auch beim blossen Erhitzen mit *Wasser* auf 325° entstehen Ketone, z. B. $CH_3.C\vdots CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$ (DESGREZ, *A. ch.* [7] **3**, 209).

1. * Acetylen, Aethin $C_2H_2 = CH\vdots CH$ (*S. 127—129*).

Litteratur: LIEBETANZ Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylen-Technik (2. Aufl. Leipzig 1899). LEFÈVRE, J., Acétylène (Paris 1897). PANAOTOVIC, J. P., Calciumcarbid und Acetylen (Leipzig 1897). DOMMER, F., Calciumcarbid und Acetylen, übersetzt von W. LANDGRAF (München 1898). GIBBS, W. E., Acetylene Gas, its production and use (London 1898).

B. Unter der Wirkung des elektrischen Bogens zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoff-Atmosphäre. (Vgl. BONE, JERDAN, *Soc.* **71**, 41). Entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf die Carbide C_2Ba, C_2Sr, C_2Ca, C_2Li_2 (MOISSAN, *Bl.* [3] **15**, 1285). Aus den Carbiden des Cers, Lanthans, Yttriums und Thoriums entstehen bei der Zersetzung mit Wasser Kohlenwasserstoffgemische, welche Acetylen enthalten. Beim Eingiessen von $AgNO_3$ in eine heisse Lösung von acetylendicarbonsaurem Natrium erfolgt augenblickliche Fällung von Acetylensilber (LOSSEN, *A.* **272**, 140): $Ag_2.C_4O_4 = 2CO_2 + C_2Ag_2$. Beim Erhitzen von Aethylenbromid mit $AlBr_3$ auf 100—110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 184). Bei der Einwirkung verd. wässriger Alkalien auf Propargylaldehyd (neben Ameisensäure) (CLAISEN, *B.* **31**, 1023).

Darst. Man bereitet durch heftiges Glühen von 10 Thln. $BaCO_3$ mit 4 Thln. Magnesiumpulver und 1,5 Thl. Retortenkohle Baryumcarbid und zerlegt dieses durch Wasser (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **28**, 266). — Durch Zersetzung von technischem Calciumcarbid (s. u.) mit Wasser.

Reinigung des technischen Acetylens: Um (aus CaC_2 dargestelltes) Acetylen von H_2S und PH_3 zu befreien, leitet man es durch Natronlauge, dann durch $HgCl_2 + HCl$ oder

durch HNO_3 + etwas $Cu(NO_3)_2$ (BERGÉ, REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 219). ULLMANN (D.R.P. 98762; *C.* **1898** II, 909) stellt reines Acetylen aus technischem Carbid dar, indem er das mit Wasser zu zersetzende Carbid mit Manganaten, $FeCl_3$, Persufaten oder dergleichen mengt. Vgl. ferner: PICTET, D.R.P. 97110, *C.* **1898** II, 464; WOLFF, *Ch. Z.* **22**, 281; LUNGE, CEDERCREUTZ, *Z. Ang.* **1897**, 651; FRANK, *Z. Ang.* **1898**, 1050; ULLMANN, GOLDBERG, *C.* **1899** I, 19; GÖTTIG, *B.* **32**, 1879.

Erstarrt in flüssiger Luft krystallinisch (LADENBURG, *B.* **31**, 1968). Schmelzp.: -81^0. Kp: -85^0 (VILLARD, *Bl.* [3] **13**, 997; *A. ch.* [7] **10**, 396). Kp: $-83{,}8^0$ (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). An freier Luft wird flüssiges Acetylen durch die Verdunstung fest. Krystallisirtes Acetylen ist dichter als flüssiges Acetylen und unwirksam auf polarisirtes Licht (V.). Acetylen ist leicht löslich in Methylal, Aethylal, Aethylacetat, besonders reichlich löslich in Aceton. Ein Vol. Aceton löst bei 15^0 und gewöhnlichem Druck 25 Vol. Acetylen, unter 12 Atmosphären Druck 300 Vol. Acetylen (CLAUDE, HESS, *C. r.* **124**, 626); eine solche Lösung kann zur Aufspeicherung von Acetylen dienen; bei -80^0 löst Aceton unter Atmosphären-Druck mehr als 2000 Vol. Acetylen (CLAUDE, *C. r.* **128**, 303); bei Zusatz von Aceton zu flüssigem Acetylen findet eine beträchtliche Contraction statt. Bei 12^0 und 755 mm lösen 100 ccm Wasser 0,118 g Acetylen, 100 ccm conc. Kochsalzlösung 0,023 g Acetylen (MÜLLER, *J. pr.* [2] **58**, 21). Dampfspannung des flüssigen Acetylens: 5,3 Atm. bei -50^0, 26,05 Atm. bei 0^0, 42,8 Atm. bei $+20{,}2^0$ (V.). Das Verhältniss der specifischen Wärmen ist 1,26 (MANEUVRIER, FOURNIER, *C. r.* **124**, 183). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck = 315,7 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **30**, 556).

Acetylen, welches sich unter einem mässigen Druck befindet, wird durch Zündung mittels eines glühenden Drahtes glatt in Kohle und Wasserstoff zersetzt; ebenso verhält sich flüssiges Acetylen; im Augenblick der Reaction erfolgt eine sehr starke Druckerhöhung, die zur Explosion führen kann (BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **123**, 523; *A. ch.* [7] **11**, 5). Das in Aceton gelöste Acetylen ist viel weniger explosiv, als das für sich comprimirte Acetylen (CLAUDE, HESS, *C. r.* **124**, 626; BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **124**, 988, 996). Bei -80^0 wird flüssiges Acetylen durch einen glühenden Draht nicht zur Explosion gebracht (CLAUDE, *C. r.* **128**, 303). Versuche über Bedingungen der Zersetzungs-Fortpflanzung in reinem Acetylen: BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **124**, 1000. Explosion von Acetylen mit weniger als dem gleichen Volumen Sauerstoff: BONE, CAIN, *Soc.* **71**, 26. Ueber Explosivität der Mischung von Acetylen mit inactiven Gasen siehe: BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **128**, 777. Verhandlungen über die Gefahren, welche mit der technischen Handhabung des Acetylens verbunden sind: *Ch. J.* **20**, 53.

Verhalten des Acetylens bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 570. Acetylen zersetzt sich allmählich bei längerer Einwirkung von hellem Sonnenlicht (BONE, WILSON, *P. Ch. S.* Nr. 197). Wirkung des elektrischen Lichtbogens: BONE, JERDAN, *Soc.* **71**, 60. Beim Ueberleiten von Acetylen über Platinschwamm oder sehr fein vertheiltes Eisen (Co oder Ni) erfolgt Erglühen und Spaltung des Acetylens in Wasserstoff und Kohle, nebenbei entsteht wenig Benzol etc. (MOISSAN, MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 1297). Leitet man Acetylen bei 240—250° über Kupferschwamm, so erfolgt allmähliche Zersetzung ohne grössere Temperatursteigerung; es bildet sich im Rohr eine hellbraune, korkähnliche Masse, die etwa 2% Cu mechanisch beigemengt enthält; in geringer Menge bilden sich naphtenartige Kohlenwasserstoffe; H, C_2H_4 oder C_2H_6 treten nicht auf (ALEXANDER, *B.* **32**, 2381; vgl. ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 48). Beim Leiten eines Gemenges von Acetylen mit viel Wasserstoff über reducirtes Ni entstehen unter freiwilliger, starker Erhitzung des Nickels Aethylen und Aethan, sowie ein unterhalb 140° destillirendes, petroleumähnliches Kohlenwasserstoffgemisch (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **128**, 1173). Acetylen reagirt auf Natriumammonium und ähnliche Verbindungen unter Bildung von Acetylen-Metallacetyliden und Aethylen: $3C_2H_2 + 2NH_3Na = C_2H_2.C_2Na_2 + 2NH_3 + C_2H_4$ (MOISSAN, *C. r.* **127**, 915). Acetylen wird beim Schütteln mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung fast momentan oxydirt (V. MEYER, SAAM, *B.* **30**, 1939). Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entstehen, neben Methionsäure, Acetaldehyddisulfosäure und Sulfate der letzteren (MUTHMANN, *B.* **31**, 1880; SCHROETER, *B.* **31**, 2189; *A.* **303**, 114). Zur Einwirkung rauchender Schwefelsärre auf Acetylen s. auch: BERTHELOT, *C. r.* **127**, 908; **128**, 334. Leitet man Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. conc. H_2SO_4 und 7 Vol. Wasser, so bildet sich continuirlich Acetaldehyd; die Reaction wird befördert durch Zusatz von etwas HgO. (H. ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 48). Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure ($1H_2SO_4 + 1H_2O$) s. auch: BERTHELOT, *C. r.* **128**, 336.

Analyse des technischen Acetylens: LUNGE, CEDERCREUTZ, *Z. Ang.* **1897**, 657. Quantitative Bestimmung des Acetylens durch Schütteln mit Silbernitrat-Lösung und Titration der dabei auftretenden freien Salpetersäure ($C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2.AgNO_3 + 2HNO_3$): CHAVASTELON, *C. r.* **125**, 245. Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Acetylen durch

Absorption des Phosphorwasserstoffs mit saurer $CuSO_4$-Lösung: HEMPEL, KAHL, *Z. Ang.* **1898,** 53. *Toxikologischer Nachweis*: VITALI, *C.* **1898** II, 586.

Anwendung zur Beleuchtung: Vgl. die S. 21 unter Litteratur aufgeführten Werke. Vgl. ferner: BULLIER, *Bl.* [3] **17,** 646.

Verbindungen mit Metallen (*S. 128*): Als Metallverbindungen des Acetylens können ausser denen, welche aus Acetylen durch Einwirkung von Metallen oder Metallsalzen entstehen, auch die Kohlenstoffverbindungen (Carbide) der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle betrachtet werden, welche durch Erhitzen von Kohle mit den entsprechenden Metallen, Oxyden oder Carbonaten auf hohe Temperaturen entstehen (s. unten) und bei der Zersetzung mit Wasser Acetylen liefern. Die Carbide der alkalischen Erdmetalle und Alkalimetalle entstehen auch aus den entsprechenden Cyaniden beim Erhitzen mit Magnesium (neben Magnesiumnitrid) (ERDMANN, *J. pr.* [2] **59,** 1). Niederschläge geben beim Durchleiten von Acetylen die Lösungen von Goldchlorid (schwarz), Palladiumchlorid (hellbraun, flockig), Kupfersulfat (bei Zusatz von Natriumacetat), Silbernitrat und Quecksilberoxyd in essigsaurer Lösung. Keine Niederschläge geben Thalliumsulfat, alkalische Bleilösung, Cadmiumnitrat, Platin-, Iridium- und Rhodium-Chlorid (ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18,** 48).

Lithiumcarbid-Acetylen $C_2Li_2.C_2H_2$ weniger löslich in flüssigem NH_3 als die K- und Na-Verbindung; bindet NH_3 unter Bildung von Lithiumcarbidammoniakacetylen $C_2Li_2.C_2H_2(NH_3)_2$ (rhombische, leicht zersetzbare Krystalle, in Berührung mit Wasser sich zum Glühen erhitzend) (MOISSAN, *C. r.* **127,** 911). Lithiumcarbid: *B.* Durch Erhitzen von Lithiumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* **122,** 362). Durch Erhitzen von Lithium mit Kohle (GUNTZ, *C. r.* **126,** 1866). — Natriumcarbid-Acetylen $C_2Na_2.C_2H_2$ (früher $^*C_2HNa$ formulirt; vgl. MOISSAN, *C. r.* **127,** 911). *B.* Durch Einwirkung von Acetylen auf Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, aber unter Druck (MOISSAN, *C. r.* **126,** 302) Durch Einwirkung von Acetylen auf Natriumammonium (MOISSAN, *C. r.* **127,** 911). *Darst.* Natrium wird im Oelbad langsam bis auf 180° (bei höherer Temperatur bildet sich Natriumcarbid C_2Na_2) erhitzt, und gereinigtes Acetylengas darüber geleitet, während für beständige Erneuerung der Natrium-Oberfläche durch Bewegung gesorgt wird (MATIGNON, *C. r.* **124,** 775). Rhombische, zerfliessliche Blättchen; unlöslich in Aether und Benzol, löslich in flüssigem Ammoniak. Zersetzt sich bei 210—220° in Natriumcarbid und Acetylen, bildet beim Erhitzen mit Na über 220° Natriumcarbid und H. Wird stürmisch von absolutem Alkohol zersetzt. Verbrennt mit Cl und Br bei gewöhnlicher Temperatur. Entfärbt benzolische Jodlösung, indem es in C_2Na_2 übergeht. — Natriumcarbid C_2Na_2. *B.* Aus $C_2Na_2.C_2H_2$ durch Einwirkung von benzolischer Jodlösung (MOISSAN, *C. r.* **127,** 914). *Darst.* Durch Ueberleiten von Acetylen über erhitztes Natrium (FORCRAND, *Bl.* [3] **13,** 996). Weisses Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln. $D^{15} = 1{,}575$. Beim Erwärmen mit Sauerstoff oder trockener Luft erfolgt Oxydation zu Na_2CO_3 unter Lichterscheinung; mit Chlor tritt Lichterscheinung und Bildung von Kohle ein; Brom wirkt zuweilen unter Explosion ein, Jod weniger heftig unter Bildung von C_2J_4. Mit Phosphor heftige Reaction, es entsteht Phosphornatrium. Mit Wasser erfolgt heftige Explosion und Bildung von Kohle; bei sehr kleinen Mengen erhält man die normale Reaction der Carbide: Bildung von Acetylen. HCl-Gas bildet mit reinem Carbid unter Entflammung Kochsalz, Kohle und Wasserstoff, mit in Aether suspendirtem Carbid Kochsalz und Acetylen. In CO_2 Lichterscheinung unter Abscheidung von C. H_2S wirkt mässig ein und bildet NaSH und Acetylen. Mit oxydirenden Körpern wie Nitraten, Chloraten und Dichromaten bildet das Carbid sehr explosible Gemenge; auch mit einigen Chloriden und Jodiden, z. B. von Al, Fe und P, erfolgen Explosionen. Alkyl-Jodide und -Bromide reagiren erst bei 180°. Brombenzol wirkt bei 180° nicht ein. Mit primären und secundären Alkoholen bildet sich Acetylen und das betreffende Alkoholat. Mit Ketonen, Aldehyden und Estern heftige Reaction und Bildung von Acetylen (MATIGNON, *C. r.* **125,** 1033). — Bildungswärme der Natriumacetylene: MATIGNON, *C. r.* **124,** 1026; DE FORCRAND, *C. r.* **124,** 1153. — Kaliumcarbid-Acetylen $C_2K_2.C_2H_2$ (früher $^*C_2HK$ formulirt). *B.* Durch Einwirkung von Acetylen auf Kalium bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck (MOISSAN, *C. r.* **126,** 302). Borsäureähnliche Blättchen.

Calciumcarbid CaC_2. *B.* Durch Erhitzen von Zinkcalcium mit Kohle (WÖHLER, *A.* **124,** 220). Durch Erhitzen von Natrium mit einem Gemisch von $CaCl_2$ und Gaskohle (TRAVERS, *P. Ch. S.* Nr. 118). *Darst.* Durch Erhitzen von Kalk oder Calciumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* **118,** 501; BULLIER, D.R.P. 77168; *Frdl.* **IV,** 9; WILLSON, Amerikan. Patent 492337). Bildet in reinem Zustand farblose, durchsichtige Krystalle (MOISSAN, *C. r.* **127,** 917). Setzt sich mit Wasser in heftiger Reaction zu Acetylen und Calciumhydroxyd um; Chlor wirkt bei ca. 250° unter Feuererscheinung. Liefert beim nur schwachen Erhitzen mit Na_2O_2 in äusserst heftiger Reaction metallisches Na (BAMBERGER, *B.* **31,** 451). — Calciumcarbidammoniakacetylen $C_2Ca.C_2H_2.(NH_3)_4$.

Prismatische Krystalle. Reagirt mit Wasser unter Feuerscheinung (MOISSAN, *C. r.* **127**. 911). — Strontiumcarbid SrC_2: MOISSAN, *C. r.* **118**, 684. — Baryumcarbid BaC_2. *B.* Durch Erhitzen von Baryumamalgam mit Kohle im Wasserstoffstrom (MAQUENNE, *Bl.* [3] **7**, 366). Durch Erhitzen von $BaCO_3$ mit Magnesiumpulver und Kohle auf Rothgluth (MAQUENNE, *C. r.* **115**, 558). Durch Erhitzen von Baryt mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* **118** 684).

Quecksilberverbindungen. *Die im Hptw. über die Verbindungen $C_2H.HgJ.HgO$ gemachten Angaben* (*S. 128, Z. 11—9 v. u.*) *sind zu streichen und dafür zu setzen*:

„C_2Hg. *B.* Beim Einleiten von C_2H_2 in eine Lösung von HgJ_2 in KJ und KOH (KEISER, *Am.* **15**, 535; vgl. BASSET, *Z.* **1869**, 314). Heller, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit verdünnter Salzsäure Acetylen. Alkoholische Jodlösung erzeugt HgJ_2 und C_2J_2".

$C_2Hg + {}^1/_3\,H_2O$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von HgO in conc. Ammoniak, dem festes Ammoncarbonat zugesetzt ist (PLIMPTON, TRAVERS, *Soc.* **65**, 266). Zersetzt sich gegen 110°; explodirt heftig bei raschem Erhitzen. Beim Erwärmen mit HCl entstehen $HgCl_2$, Acetylen und etwas Acetaldehyd. Chlorgas bewirkt Explosion. Bromwasser erzeugt C_2Br_4, Jodlösung erzeugt C_2J_2 und dann C_2J_4. — $(C_2H_2)_2HgO$. *B.* Aus der Verbindung Cl.CH:CH.HgCl durch Kochen mit Alkalien (BIGINELLI, *C.* **1898** I, 926). Bläulichweisses Pulver, explodirt heftig bei 230°, unlöslich in NH_3, löslich in HNO_3 und HCl. — $2C_2H_2 + 3HgO$. Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Acetylen in Quecksilberacetatlösung (PLIMPTON, *B.* **26** Ref., 608). — CH_2:CH.HgCl. *B.* Aus der Verbindung ClCH:CH.HgCl beim Kochen mit Wasser (BIGINELLI). Pulverig, unlöslich in Wasser, wird mit Alkalien schwarz. — CHCl:CH.HgCl. *B.* Aus Acetylen und $HgCl_2$ in HCl-Lösung (BIGINELLI). Abgeplattete Krystalle. Schmelzp.: 129—130°; schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien. — $C_2(HgCl)_2 + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4). Körniger, nicht explosiver Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Acetylen in eine conc. wässerige Lösung von $HgCl_2$ (KEISER, *Am.* **15**, 538). Zerfällt bei starkem Erhitzen in Hg_2Cl_2 und Kohle. Unlöslich in verd. HCl. — $C_2H_2.3HgCl_2.3HgO$. Niederschlag aus Acetylen und kalter Sublimatlösung (PERATONER, *G.* **24** [2], 42). — Beim Einleiten von Acetylen in angesäuerte heisse Mercuronitratlösungen fällt ein Gemisch von Hg mit der gleichen Verbindung $C_2Hg_2NO_4H$ aus, welche bei kurzer Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitratlösungen entsteht und bei längerer Einwirkung des Gases in die Verbindung $C_2Hg_3NO_5H$ übergeht (K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 2783), (s. diese Verbindungen im Spl. zu Bd. I, S. 1526).

Kupferverbindungen. *Cuproacetylid C_2Cu_2. [*Die im Hptw. angegebene Formel $C_2H_2.Cu_2O$ (S. 128 Z. 9 v. u.) ist zu streichen und durch C_2Cu_2 zu ersetzen* (KEISER, *Am.* **14**, 289).] Ueber Explosion von Cuproacetylid vgl. MAY, *C.* **1898** II, 1082. Scheint durch Kupferchlorid zur Kupfer-Verbindung des Diacetylenyls CH : C.C : CH oxydirt zu werden (NOYES, TUCKER, *Am.* **19** 125). — Cupriacetylid $C_{24}H_2OCu_{12} = 12C_2Cu, H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Acetylen in verd., ammoniakalische Cuprisalzlösungen bei etwa +5° (SÖDERBAUM, *B.* **30**, 760, 814). Schwarzes, bei 50—70°, bezw. durch Stoss oder Schlag explodirendes Pulver; wird von verd. Säuren, sowie von KCN-Lösung unter Abscheidung huminartiger Substanzen zersetzt. — $C_2H_2.Cu_2Cl_2$. *Darst.* Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Kupferchlorür in HCl oder in eine wässerige oder alkoholische Lösung von Kupferchlorid in Gegenwart von Cu (CHAVASTELON, *C. r.* **126**, 1810). Orthorhombische Prismen, welche beim Erwärmen ohne Explosion zersetzt werden. Bei Einwirkung von Wasser oder Alkalichloridlösungen entsteht Acetylen und ein violettpurpurner Niederschlag. — $(Cu_2Cl_2)_3.C_2H_2$. *B.* Durch Einwirkung von reinem C_2H_2 auf eine absolut alkoholische Lösung von wasserfreiem $CuCl_2$ (K. A. HOFMANN, KÜSPERT, *Z. a. Ch.* **15**, 204). Farblose, krystallinische, doppeltbrechende Nadeln; nicht explosiv. Wasser zersetzt unter Bildung von explosivem Kupferacetylür. — $C_2H_2.Cu_2Cl_2.Cu_2O$. *B.* Entsteht, wenn man auf die Verbindung $C_2H_2.Cu_2Cl_2$ luftfreies Wasser einwirken lässt (CHAVASTELON, *C. r.* **127**, 68). — Ueber Verwendung des Acetylens zur quantitativen Kupferfällung vgl. SÖDERBAUM, *B.* **30**, 902.

Silberverbindungen: *Die im Hptw. angegebene Formel $C_2H_2.Ag_2O$ (S. 129, Z. 7 v. o.) ist durch C_2Ag_2 zu ersetzen* (KEISER, *Am.* **14**, 286; PLIMPTON, *B.* **26** Ref., 608; KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 741). — *C_2Ag_2. Bei Einwirkung von Acetylen auf neutrale Silbernitrat-Lösung scheint zuerst die Verbindung $C_2Ag_2.AgNO_3$ zu entstehen, welche bei weiterer Einwirkung in C_2Ag_2 umgewandelt wird, während als Zwischenproduct eine gelbe Verbindung von unbekannter Zusammensetzung auftritt (CHAVASTELON, *C. r.* **124**, 1364; ARTH, *C. r.* **124**, 1534). — CH:CAg.$AgNO_3$. Explodirt heftig gegen 230° (WILLGERODT, *B.* **28**, 2108).

Acetylen-Hydrat $C_2H_2.6H_2O$. *B.* Aus C_2H_2 und Wasser unter Druck bei niederer Temperatur (VILLARD, *Bl.* [3] **13**, 998; *A. ch.* [7] **11**, 360). Reguläre Krystalle. Disso-

ciationsspannung bei 0°: 5,75 Atm., bei 15°: 33 Atm.; molekulare Bildungswärme aus gasförmigem Acetylen: 15,4 Cal. — Gemischte Hydrate mit CCl_4, $CHCl_3$, CH_3J und vielen anderen Halogenderivaten: FORCRAND, THOMAS, *C. r.* **125**, 109.

Acetylen mit Chlor: Die Verpuffung von Acetylen mit Chlor wird durch Gegenwart geringer Luftmengen bedingt; bei völligem Luftausschluss tritt ruhige Vereinigung ein (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 448).

Acetylen mit Brom: Beim Einleiten von Acetylen in abgekühltes Brom entsteht Acetylentetrabromid $C_2H_2Br_4$; in der Wärme wird daneben noch, wenn eine gleichzeitige Oxydation des Acetylens (durch Luft und $CuCl_2$) möglich ist, $C_4H_2Br_6$ gebildet (NOYES, TUCKER, *Am.* **19**, 123). Acetylensilber liefert, in Wasser suspendirt, bei vorsichtigem Zusatz von Brom nur Perbromäthylen C_2Br_4 (NEF, *A.* **298**, 332).

Triacetylentetrasulfonsäure $C_6H_{14}O_{16}S_4 = (C_2H_2)_3(SO_4H_2)_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure und in geringer Menge bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure (BERTHELOT, *C. r.* **128**, 334). — $(C_2H_2)_3(SO_4KH)_4$. Giebt beim Erhitzen mit Kali beträchtliche Mengen von Phenol.

2. *Allylen C_3H_4 (*S. 129—130*).

1) * ***Unsymmetrisches Allylen*** $CH_3.C:CH$ (*S. 129*). *B.* Bei 12-stündigem Erhitzen 1,1-Dibrompropen(1) oder viertägigem Erhitzen von 1,1-Dichlorpropen(1) mit überschüssigem KOH und abs. Alkohol auf 150° (VALENTIN, *B.* **28**, 2664). Durch Uebergiessen von Allylenmagnesium (erhalten durch Glühen von Magnesiumpulver in Acetondampf) mit Wasser (KEISER, *Am.* **18**, 329). — Molekulare Verbrennungswärme = 473,6 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 739). Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 573.

3) ***Kohlenwasserstoff*** C_3H_4 ***von unbekannter Structur.*** *B.* Beim Erhitzen von brenzschleimsaurem Baryum. Ist ein Aethylenkohlenwasserstoff, da er weder Kupferbromür- noch Silbernitrat-Lösung fällt. Giebt ein sehr unbeständiges Tetrabromid $C_3H_4Br_4$ (Kp_{20}: 162°) (FREUNDLER, *C. r.* **124**, 1158).

3. *Butin C_4H_6 (*S. 130—131*).

1) * ***Aethylacetylen*** $CH:C.CH_2.CH_3$ (*S. 130*). *V.* Im Theeröle, erhalten durch Vergasen von rohem Phenol (ROSCOE, *A.* **232**, 351).

Na-Verbindung. *B.* Beim Erhitzen des Methylallens $CH_3.CH:C:CH_2$ in ätherischer Lösung mit Na (JOCICZ, *Ж.* **29**, 90; *C.* **1897** I, 1012). Schwach gelbliche Krusten. Wird beim Ueberleiten von CO_2 in Aethylacetylencarbonsäure übergeführt.

2) * ***Crotonylen*** $CH_3.C:C.CH_3$ (*S. 130*). *B.* Aus Monobrompseudobutylen durch alkoholisches Kali bei 140—150°, entsteht leichter aus Bromwasserstoffcrotonylen; nebenher gebildetes Aethylacetylen lässt sich durch alkoholische Silbernitratlösung entfernen (J. WISLICENUS, P. SCHMIDT, *C.* **1897** II, 260). Aus Methylallen durch Erhitzen mit alkoholischem KOH während 9 Stdn. auf 170° (JOCICZ, *Ж.* **29**, 90; *C.* **1897** I, 1012). — Kp.: 27,2—27,6° (W., SCHM). Verbindet sich mit HClO zu 3,3-Dichlorbutanon.

3) * ***Butadiën(1,3), Vinyläthylen, Divinyl*** $CH_2:CH.CH:CH_2$ (*S. 131*). *V.* Im comprimirten Leuchtgase (ARMSTRONG, MILLER, *Soc.* **49**, 80). *B.* Beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre von Aethylen (NORTON, NOYES, *Am.* **8**, 362), von Isobutylen (NOYES, Privatmittheilung). Durch Erwärmen von 1,2,3,4-Tetrabrombutan mit Alkohol und Zink-Kupfer (A., M.). Aus salzsaurem Tetramethylendiamin und $AgNO_2$ (DEMJANOW, *Ж.* **24**, 348). Durch Destillation von Erythritformiat (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 218). Beim Erhitzen von 1-Brombuten(2) mit Kaliumformiat (CHARON, *A. Ch.* [7] **17**, 234). — Kp: +1°. Liefert zwei Tetrabromide.

5) ***Butadiën(1,2), Methylallen*** $CH_2:C:CH.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1,2,2,3-Tetrachlorbutan $CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2Cl$ mit Alkohol und Zink-Kupfer (NORTON, NOYES, *Am.* **10**, 430). — Knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 18—19°. Geht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Dimethylacetylen, durch Erhitzen in ätherischer Lösung mit Natrium in die Natrium-Verbindung des Aethylacetylens über (JOCICZ, *Ж.* **29**, 90; *C.* **1897** I, 1012).

4. *Pentin C_5H_8 (*S. 131—133*).

3) * ***α-Dimethylallylen*** $(CH_3)_2C:C:CH_2$ (*S. 131*). *B.* Aus Bromtrimethyläthylen $(CH_3)_2C:CBr.CH_3$ und alkoholischem Kali bei 105° (IPATJEW, *Ж.* **27**, 362). — Mit HBr und Eisessig entsteht $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ und wenig $(CH_3)_2CBr.CH:CH_2$ (?).

4) * ***Valerylen, Pentin(2)*** $CH_3.C{:}C.CH_2.CH_3$ (*S. 132*). HClO erzeugt 3,3-Dichlorpentanon(2) und Dichlorbutyraldehyd (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 534).

6) b) * **Isopren, 2-Methylbutadiën(1,3), β-Methyldivinyl** $CH_2{:}C(CH_3).CH{:}CH_2$ (vgl. Euler, *B.* **30**, 1900; *J. pr.* [2] **57**, 131) (*S. 132*). *V.* Bildet den Hauptbestandtheil des „Isoprens aus Kautschuk" neben etwas Trimethyläthylen (Ipatjew, Wittorf, *J. pr.* [2] **55**, 1—4). — *B.* Beim allmählichen Eintröpfeln von 39 g 2,4-Dibrom-2-Methylbutan $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ in die Lösung von 55 g KOH in 70 g Alkohol von 90% (Ipatjew, *J. pr.* [2] **55**, 6). Durch Destillation des Jodmethylats $C_7H_{15}N.CH_3J$ der Base $C_7H_{15}N$, welche aus β-Methyl-N-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid durch Destillation mit Kali entsteht, mit festem KOH (Euler, *B.* **30**, 1990; *J. pr.* [2] **57**, 131). — *Darst.* Aus Terpentindämpfen beim Durchleiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr, wobei fast die Hälfte des Rohproductes aus Isopren, die andere Hälfte zum grössten Theil aus Trimethyläthylen besteht. (Diese früher unbekannte Thatsache ist Ursache von Verwechselungen der Trimethyläthylenderivate mit Isoprenderivaten gewesen.) Bei der Destillation des Rohproductes entstehen zum Schluss heftige Explosionen (Mokiewsky, *Ж.* **30**, 885; *C.* **1899** I, 589). Reines Isopren wird aus dem Isoprendibromid (Kp_{12}: 90—94°) durch Behandeln mit Zn-Staub und Alkohol erhalten (70% Ausbeute). — Kp: 33,5°. D^0_0: 0,6989. D^{19}_0: 0,6794 (M.). Kp: 35,8°. D^0_4: 0,6912; $D^{35,8}_4$: 0,6545. Ausdehnung = $1 + 0,0014603.t + 0,0_699793.t^2 + 0,0_7560149.t^3$ (Thorpe, Jones, *Soc.* **63**, 278; vgl. Bouchardat, *J.* **1879**, 577). Magnetisches Drehungsvermögen = 7,443 (Perkin, *Soc.* **67**, 259). Unbeständig, condensirt sich selbst beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren. Addirt 1 und 2 Mol.-Gew. Brom. Liefert mit Eisessig in Bromwasserstoff 2,4-Dibrom-2-Methylbutan. Mit HClO entsteht die Verbindung $C_5H_{10}Cl_2O_2$ (Schmelzp. 81°) (I., W.).

Die Isoprenderivate $C_5H_8.HBr$ (Z. 17 u. 19 v. o.) von Bouchardat sind Trimethyläthylenderivate $C_5H_{11}Cl$ bezw. $C_5H_{11}Br$ (Mokiewsky, *Ж.* **30**, 885; *C.* **1899** I, 589).

* Isoprentetrabromid, s. S. 46.

7. ***Aethylidentrimethylen*** $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}{>}C{:}CH.CH_3$ (?). *B.* Bei 10-stündigem Erwärmen auf 100° von 1 Vol. des Jodids $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}{>}CH.CHJ.CH_3$ (?), welches aus HJ und sogenanntem „Vinyltrimethylen" (s. sub 8) entsteht, mit 1 Vol. absolutem Alkohol und 2 Thln. KOH (Gustavson, *J. pr.* [2] **54**, 105). — Kp_{750}: 37,5°. D^0_4: 0,7235, D^{18}_4: 0,7052. n^{18}: 1,40255.

8. ***Vinyltrimethylen*** $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}{>}CH.CH{:}CH_2$ (?) oder ***Methylentetramethylen*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots \quad \vdots\\ CH_2.C{:}CH_2\end{matrix}$ (?) (vgl. Gustavson, Bulatow, *J. pr.* [2] **56**, 94). *B.* Aus 1 Thl. Pentaerythrit-Tetrabromhydrin und 1 Thl. Zinkstaub in Alkohol von 50%, anfangs unter Erwärmen (Gustavson, *J. pr.* [2] **54**, 98). — Kp: 40°. D^0_4: 0,7431. D^{18}_4: 0,7237. D^{20}_4: 0,7229. $n^{18,5}$: 1,41255; n^{20}: 1,41165. Verbindet sich mit HJ zu einem Jodid C_5H_9J, das mit Zink und alkoholischer HCl Pentan liefert. Addirt 2 At. Brom. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht ein Glykol $C_5H_{10}O_2$. Mit rauchender HCl bei 100° entstehen C_5H_9Cl u. $C_5H_{10}Cl_2$. Wandelt sich bei 200° in andere Kohlenwasserstoffe um (Kp: 150°).

Nach Idzkowska, Wagner (*Ж.* **30**, 259—269; *C.* **1898** II, 475) ist dieser Kohlenwasserstoff kein Vinyltrimethylen, weil bei der Oxydation nicht Acetyltrimethylen bezw. Trimethylencarbonsäure entstehen. Wahrscheinlicher dürfte ein Gemisch von Methylentetramethylen $CH_2{:}\overline{CH.CH_2.CH_2.CH_2}$ und Cyclopenten $\overline{CH{:}CH.CH_2.CH_2.CH_2}$ vorliegen.

9) ***Cyclopenten*** $CH_2{<}\begin{matrix}CH_2.CH\\ \quad\ \ddot{}\\ CH_2.CH\end{matrix}$. *B.* Bei 6-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Jodcyclopentan mit einer 20%igen alkoholischen Lösung von 1½ Mol.-Gew. KOH (Gärtner, *A.* **275**, 331). — Oel, Kp: 45°.

5. * Hexin C_6H_{10} (*S. 133—134*).

1) * ***Methylpropylacetylen*** $CH_3.C{:}C.(CH_2)_2.CH_3$ (*S. 133*). *B.* {Aus $C_6H_{11}Br$ .... alkoholischem KOH ....(Hecht, *B.* **11**, 1050)} (Welt, *B.* **30**, 1494).

2) * ***n-Butylacetylen*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C{:}CH$ (*S. 133*). *B.* Neben Bromhexylen bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf β-Hexylenbromid (Welt, *B.* **30**, 1494). — Kp: 70,5—72°.

5) * ***Allylpropenyl*** $CH_2{:}CH.CH_2.CH{:}CH.CH_3$ (*S. 133*). *B.* {Beim Behandeln ... Diallylhydrojodid ... alkoholischem Kali ... 2 Allylpropenyle (Griner} *A. ch.* [6] **26**, 332).

6) * ***Diallyl*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ und $CH_2:CH.CH_2.CH:CH.CH_3$ (?) (*S. 133*). $D^{11}{}_4$: 0,7080; Molekularrefraction = 28,08 (EYKMAN, *B.* **25**, 3072) = 28,96 (BRÜHL, *B.* **27**, 1066). Magnetisches Drehungsvermögen = 8,420 (PERKIN, *Soc.* **67**, 258).

S. 133, Z. 3 v. u. statt: „Griner, thèse" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26****, 324".*

7) * ***Dipropenyl*** $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$ (*S. 134*). *B.* Bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf 2,5-Dibromhexan (SCHRAMM, *B.* **30**, 638). — Leicht bewegliches, dem Diallyl ähnlich riechendes Oel; Kp: 87—89°. Addirt Br zu einem einheitlichen 2,3,4,5-Tetrabromhexan (Schmelzp.: 180,5—181°).

S. 134, Z. 21 v. o. statt: „Griner, thèse" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26****,* 338".

8) * ***β-Dipropylen, 2,3-Dimethylbutadiën(1,3)*** $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_2$ (*S. 134*). *B.* Beim Kochen von Pinakon mit verd. H_2SO_4 (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 485). — D^0: 0,7565. Polymerisirt sich sehr leicht: durch $CaCl_2$, durch Erhitzen für sich u. s. w. Beim Erhitzen mit Wasser und etwas H_2SO_4 auf 100° entsteht Pinakolin. Verbindet sich direct mit 2 Mol. NO_2.

9) * ***Isodiallyl*** $CH_2:CH.CH_2.CH:C.CH_3$ (?) (*S. 134*). $D^{11}{}_4$: 0,7413; Molekularrefraction = 28,72 (EYKMAN, *B.* **25**, 3072).

S. 134, Z. 22 v. u. statt: „5-Methyl-1, 3-Pentadiën" lies: „4-Methylpentadiën(1,3)".

14) ***2-Methylpentin(3) (Methylisopropylacetylen)*** $(CH_3)_2CH.C:C.CH_3$. *B.* Bei 16-stündigem Erhitzen auf 175° von (je 80 g) des aus 102 g Methylisobutylketon und 230 g PCl_5 erhaltenen Chlorürs mit conc. alkoholischer Kalilauge (IPATJEW, *Ж.* **27**, 404). — Kp: 71—72,5°. D^0: 0,7321. Verbindet sich mit HBr zu $(CH_3)_2CH.CH:CBr.CH_3$.

15) ***Hexadiën(1, 3)*** $C_2H_5.CH:CH.CH:CH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlorhexen(1) mit alkoholischem Kali (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 402). — Kp: 72—74°. D^{12}: 0,714.

16) ***2-Methylpentadiën (2, 3), Trimethylallen*** $(CH_3)_2C:C:CH.CH_3$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 150° von 165 g $(CH_3)_2CBr.CHBr.C_2H_5$ mit starker, alkoholischer Kalilauge (IPATJEW, *Ж.* **27**, 371, 396). Bei der Destillation des Hydrochlorids der durch Reduction von Mesityloxim mit Natrium (und absolutem Alkohol) erhaltenen Base $C_6H_{13}N$ (KERP, *A.* **290**, 152). — Flüssig. Kp: 71—73°. D^0: 1,73033. $D^{16,1}$: 0,71482 (IP.). Kp: 77° bis 78° (K.) Verbindet sich mit HBr zu $(CH_3)_2CBr.CH_2.CHBr.CH_3$. Mit Brom (+ CS_2) unter Kühlung entsteht die Verbindung $C_6H_9Br_3$.

17) ***3-Methylpentadiën(1,2), gem.-Methyläthylallen*** $(C_2H_5)(CH_3)C:C:CH_2$. *B.* Das Einwirkungsproduct von PCl_5 auf gem. Methyläthylaceton wird mit alkoholischem Alkali bei 150—160° behandelt (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 531). — Flüssig. Kp: 70—71°. $D^0{}_0$: 0,7310.

18) ***β-Aethyldivinyl*** $CH_2:C(C_2H_5).CH:CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf 3-Methyl-1,3-Dibrompentan (neben gem. Methyläthylallyl-Aethyläther) (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 533). — Kp: 72—74°.

19) ***1-Methylcyclopenten(1)*** $CH_3.C:CH.CH_2.CH_2.CH_2$ (Ring). *B.* Entsteht neben tert. Methylcyclopentanol bei der Einwirkung von KNO_2 auf salzsaures 1-Methyl-1-aminocyclopentan (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 214; *C.* **1899** I, 1212; *A.* **307**, 361). — Kp_{754}: 72°. $D^0{}_0$: 0,7879. $D^{20}{}_0$: 0,7758.

20) ***1-Methylcyclopenten(2)*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. 1-Methylcyclopentanol(3) mit 1 Thl. $ZnCl_2$ auf 120° (SEMMLER, *B.* **26**, 775). — Flüssig. Kp: 69—71°. D^{20}: 0,7851. n = 1,4201. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht α-Methylglutarsäure.

21) ***Tetrahydrobenzol***, *s. Spl. zu Bd. II, S. 16.*

6. * Heptin C_7H_{12} (*S. 134—135*).

1) * ***Aethylpropylacetylen (Heptin(3))*** $CH_3.CH_2.CH_2.C:C.C_2H_5$ (*S. 134*). Verbindet sich mit HClO zu 4,4-Dichlorheptanon(3) (FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 558).

2) * ***Methylbutylacetylen (Heptin(2))*** $CH_3.C:C.C_4H_9$ (*S. 134*). Beim Erhitzen mit 5 Thln. Wasser auf 325° entstehen Heptanon(2) und Heptanon(3).

3) * ***Oenanthin, Oenanthyliden (Heptin(1))*** $CH_3(CH_2)_4.C:CH$ (*S. 134*). *B.* Neben Monobromheptylen, bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf 1,2-Dibromheptan (WELT, *B.* **30**, 1495). — Kp: 100—101°. Bei 3 stdg. Erhitzen mit 6 Thln. Wasser auf 325° entsteht Heptanon(2).

5) * ***Heptin, Δ¹-Tetrahydrotoluol, 1-Methylcyclohexen(1)*** $CH_3.C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH. \\ CH_2. \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\! CH_2$ (*S. 135*). *Siehe auch Tetrahydrotoluol Bd. II, S. 16.* {*B.* Entsteht neben Heptyl-

jodid beim Destilliren von je 15 g Perseït mit 80 g HJ (D: 1,85) und 7 g rothem Phosphor (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **19**, 184)}; **28**, 270). — Kp: 104,9—105,4°. D^0_4: 0,81412. Molekularrefraction = 31,9. Liefert mit Vitriolöl Hexahydrotoluol. Verbindet sich direct mit NOCl.

Nitrosylchloridheptin $C_7H_{12}.NOCl$. *B.* Man trägt gepulvertes $NaNO_2$ in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Heptin und 2 Mol.-Gew. conc. HCl ein (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **28**, 272). — Hellblaue Krystallmasse. Schmelzp.: gegen 92°. Sublimirt nicht unzersetzt. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch alkoholisches Kali, sowie durch Zn und HCl wird Heptin regenerirt.

8) ***3-Aethylpentadiën (1,2), gem.-Diäthylallen*** $(C_2H_5)_2C:C:CH_2$. *B.* Das Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Diäthylaceton wird mit alkoholischem Alkali bei 150—160° 16 Stunden erhitzt (IPATIEW, *J. pr.* [2] **59**, 526). — Flüssig. Kp: 96—98°. D^0_0: 0,7475. Giebt keine Niederschläge mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitrat-Lösung, ebenso nicht mit alkoholischer Silbernitratlösung. Durch Einwirkung von HBr (in 45 %iger Essigsäure) entsteht $(C_2H_5)_2CBr.CH_2Br$ und die Verbindung $(C_2H_5)_2C:CH.CH_2Br$.

9) ***Suberylen, Cyclohepten*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH\\ \vdots\\ CH_2.CH_2.CH\end{matrix}$. *B.* Man kocht ein Gemisch aus gleichen Vol. Suberylchlorid $C_7H_{13}Cl$ und Alkohol mit in der Wärme gesättigtem, alkoholischem Kali (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 550). — Oel. Kp: 114,5—115° (i. D.) D^0: 0,8407. D^{20}: 0,8245. Molekulare Verbrennungswärme = 1052,7 Cal. (STOHMANN, *Ж.* **27**, 291).

7. * Oktin C_8H_{14} (*S. 135—136*).

1) * ***Oktin(1)*** $C_6H_{13}.C:CH$ (*S. 135*). *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 50 g Methylamylacetylen mit 2 g Natrium (DESGREZ, *A. ch.* [7] **3**, 229). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 320° entsteht Oktanon(2).

2) * ***Oktin(2)*** $CH_3.(CH_2)_4C:C.CH_3$ (*S. 135*). Beim Erhitzen mit Wasser auf 350° entstehen Oktanon(2) und Oktanon(3).

4) * ***2, 5-Dimethyl-Hexadien(1, 5), Diisobutenyl*** $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$ (*S. 136*). Giebt durch Einwirkung von HBr 2,5-Dimethyl-2,5-Dibromhexan, durch Einwirkung von Schwefelsäure das Diisocrotyloxyd (Anhydrid des 2,5-Dimethylhexandiols(2,5)) (POGORŽELSKY, *Ж*, **30**, 977; *C.* **1899** I, 774).

5) * ***2, 5-Dimethyl-Hexadien(2,4), Diisocrotyl*** $(CH_3)_2C:CH.CH:C(CH_3)_2$ (*S. 136*). *B.* Aus Diisocrotyloxyd (Anhydrid des 2,5-Dimethylhexandiols(2,5)) durch Einwirkung der fünffachen Menge 1 %iger wässeriger HCl in zugeschmolzener Röhre bei 180—190° (POGORŽELSKY, *Ж.* **30**, 977; *C.* **1899** I, 773). — Schmelzp.: +6°. Kp: 132—134°. Durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure entsteht Diisocrotyloxyd.

7) * ***Kohlenwasserstoff aus Camphersäure, 1, 1, 2-Trimethyl-Δ^3-Cyclopenten*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CH_3).CH\\ \vdots\\ CH_2 \quad CH\end{matrix}$ (?) (vgl. BLANC, *Bl.* [3] **19**, 706) (*S. 136*). *B.* Beim Erhitzen von Sulfocamphylsäure mit Phosphorsäure (von 25 %) auf 175° (KÖNIGS, MEYER, *B.* **27**, 3470). Durch Erhitzen von Isolauronolsäure im Rohr auf 300° (neben CO_2) (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 700). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem Campher- und Terpentin-Geruch. Kp_{758}: 108,5° (BL.). D^{15}: 0,7955 (K., M.) Liefert mit Acetylchlorid + $AlCl_3$ 1,1,2-Trimethyl-3-Aceto-Δ^2-Cyclopenten. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6), mit alkalischer Br-Lösung α,α-Dimethylglutarsäure (BL.). Wird von Vitriolöl theilweise in Hexahydroxylol (?) umgewandelt (MAQUENNE, *B.* **25** Ref., 420).

8) ***Oktadiën(2,6), Dicrotyl*** $CH_3.CH:CH.(CH_2)_2.CH:CH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung des Zinkkupferpaares oder von Zinkstaub auf 1-Brombuten(2) (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 265). — Flüssig. Kp: 117—119°. Leichter als Wasser.

9) ***2-Methylheptadiën(4, 6)*** $CH_2:CH.CH:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Destilliren von 4 g Allylisobutylcarbinol mit 12 g $HKSO_4$ (frisch bereitet) (FOURNIER, *Bl.* [3] **13**, 883). Aus 4-Chlor-6-Methylhepten(1) und festem Kali bei 140° (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 401). — Flüssig. Kp: 116—118°. D^{22}: 0,741.

8. * Nonin C_9H_{16} (*S. 136*).

1) * ***Campholen*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\ C(CH_3)=CH\end{matrix}$ (BREDT, *B.* **26**, 3055); $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CH_3).CH\\ \vdots\\ CH(CH_3).CH\end{matrix}$ (TIEMANN, *B.* **30**, 594); $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CH_3):C(CH_3)\\ CH_2 \quad CH_2\end{matrix}$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 357). *B.* Bei an-

haltendem Kochen von α- oder auch β-Campholensäure (THIEL, *B.* **26**, 923; TIEMANN, *B.* **30**, 594). Aus Camphelylamin-Chlorhydrat und $AgNO_2$ (ERRERA, *G.* **23** [2], 508). Beim Destilliren von activer oder inactiver Campholensäure unter Zusatz von 0,05 g Natrium (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 844). Man vermischt 100 g Campholsäure mit 130 g PCl_5, verjagt das gebildete $POCl_3$ und kocht den Rückstand nach dem Zusatz von 1 g P_2O_5 (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 340). — Flüssig, riecht terpentinartig. Kp: 134° (i. D.) D°: 0,8115 (G.). Kp: 135,5°. D°: 0,8134 (B.). Kp: 133—135°. D^{20}: 0,8034. n_D^{20}: 1,44406 (T.). Kp: 129—130,5°. $D^{14,5}$: 0,8034. Mol. Brechungsvermögen: 41,08 (TH.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung Oxalsäure und β-Dimethyllävulinsäure. Absorbirt, in viel $CHCl_3$ gelöst, 2 Atome Brom. Absorbirt 1 Mol. HJ. Beim Erhitzen mit conc. HJ auf 280° entsteht Hexahydropseudocumol C_9H_{18}. Beim Schütteln mit Vitriolöl entstehen Hexahydropseudocumol und Dicampholen.

Nitrosochlorid $C_9H_{16}.NOCl$. *B.* Man trägt allmählich gepulvertes $NaNO_2$ in ein eiskaltes Gemisch aus 175 g Salzsäure, 50 ccm H_2O und 25 g Campholen ein (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 356; vgl. dazu BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 845). — Indigoblaue Krystallmasse. Schmilzt rasch erhitzt bei 25°. Riecht campherartig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von HCl.

Dicampholen $(C_9H_{16})_2$. *B.* Entsteht neben Hexahydropseudocumol beim Schütteln von 3 Thln. Campholen mit 1 Thl. Vitriolöl (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 353). Die vom C_9H_{18} abgehobene Schwefelsäure wird in Wasser gegossen, wobei sich Dicampholen abscheidet. — Flüssig. Kp: 266—270° unter theilweiser Zersetzung. Kp_{30}: 165—168°. D°: 0,8993. Oxydirt sich rasch an der Luft.

Dasselbe(?) Campholen entsteht neben viel Carvacrol beim Kochen von 10 Thln. Chlorcampher mit 1 Thl. $ZnCl_2$ (ÉTARD, *Bl.* [3] **9**, 1053). Kp: 137°. D^{15}: 0,795. n_D: 1,434.

3) ***Isocampholen.*** *B.* Beim Behandeln von Campholenhydrojodid mit Alkalien (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 845; vgl. dazu TIEMANN, *B.* **30**, 599). — Kp: 134°. D°: 0,8117.

4) ***Geraniolen, 2,6-Dimethyl-Heptadiën(2,6)*** $(CH_3)_2C:CH.(CH_2)_2.C(CH_3):CH_2$ (vgl. TIEMANN, *B.* **31**, 823). *B.* Bei der Destillation von Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2724). — Oel. Kp: 142—143°. D^{20}: 0,757. $n_D = 1,4368$ (T., S.). Geht beim Erhitzen mit H_2SO_4 von 60° in Isogeraniolen über.

5) ***Isogeraniolen, Trimethyl-Cyclohexen.*** *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 100° von Geraniolen mit H_2SO_4 von 60° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2728; D.R.P. 75062, *Frdl.* **III**, 891). — Kp: 138°. D^{22}: 0,7978. $n_D = 1,4434$.

6) ***Kohlenwasserstoff*** C_9H_{16}. *B.* Bei der Destillation von Pulegensäure (WALLACH, *A.* **289**, 353). — Kp: 138—140°. D^{20}: 0,79. $n_D^{20} = 1,44$. Liefert ein bei 74—75° schmelzendes Nitrosochlorid $C_9H_{16}NOCl$.

9. *Dekin $C_{10}H_{18}$ (*S. 136—137*).

7) ***Kohlenwasserstoff*** $C_6H_{13}.CH:CH.CH:CH_2$. *B.* Beim Destilliren von 4 g Allylhexylcarbinol mit 10 g $KHSO_4$ (FOURNIER, *Bl.* [3] **13**, 884). — Flüssig. Kp: 168—170°. D^{20}: 0,750.

8) ***Menthonylen*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CH:CH_2$ (?). *B.* Beim Kochen von Menthonylamindioxalat mit Natriumnitritlösung (WALLACH, *A.* **278**, 317). — Flüssig. Kp: 154—156°. D^{15}: 0,7545. $n_D^{15} = 1,4345$.

9) ***Linaloolen.*** *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 225° von 1 Thl. Linalool mit 1 Thl. Zinkstaub (SEMMLER, *B.* **27**, 2520). — Flüssig. Kp: 165—168°. D^{20}: 0,7882. $n_D = 1,455$.

10) ***Cyclo-Linaloolen.*** *B.* Bei 1/4-stdg. Erwärmen auf 100° von Linaloolen mit Vitriolöl (SEMMLER). — Kp: 165—167°. D^{17}: 0,8112. $n_D = 1,4602$.

11) ***Campholen von Errera.*** *B.* Entsteht neben dem Alkohol $C_{10}H_{20}O$ beim Kochen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Campholamin $C_{10}H_{21}N.HCl$ mit $AgNO_2$ (ERRERA, *G.* **22** [2] 114). — Flüssigkeit. Kp: 160—165°.

12) Ein ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{18}$ (?) ist beim Behandeln von Roseol $C_{10}H_{20}O$ (aus Rosenöl), gelöst in Ligroïn, mit P_2O_5 erhalten (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, *Ж.* **24**, 77). — Flüssigkeit. Kp: 180—185°. Riecht campherartig.

13) ***3,6-Dimethyloktadiën(3,5)*** $(CH_3)(C_2H_5)C:CH.CH:C(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Aus 1-Brom-2-Methylbuten(1) mit metallischem Natrium (WASSILIEW, *Ж.* **30**, 993; *C.* **1899** I, 775). — Kp: 167—170°. Giebt mit verd. Schwefelsäure ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$ (Anhydrid des 3,6-Dimethyloktandiol[3,6]).

11. *Dodekin $C_{12}H_{22}$ (*S. 137*).

4) * ***Dodekin(2), Dodekyliden*** (von KRAFFT, *B.* **17**, 1372) $C_9H_{19}.C:C.CH_3$ (*S. 137*).

Lagert sich beim Erhitzen mit Natrium auf 220° um in Dodekin(1) (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2250).

5) ***Dodekin(1)*** $C_{10}H_{21}.C:CH$. *B.* Bei 1-täg. Erhitzen auf 180—220° von Dodekin(2) mit Natrium (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2250). — Flüssig. Kp_{15}: 95—97°. — $C_{12}H_{21}Ag.AgNO_3$. Niederschlag.

12. *Tetradekyliden $C_{14}H_{26}$ (*S. 137*) von KRAFFT (*B.* **17**, 1372) ist ***Tetradekin(2)*** $C_{11}H_{23}.C:C.CH_3$ (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2249).

2) ***Tetradekin(1)*** $C_{12}H_{25}.C:CH$. *B.* Bei der Destillation im Vacuum von Tetradekylenbromid mit festem Kali (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2249). — Flüssig. Kp_{15}: 128°. — $C_{14}H_{25}Ag.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

14. *Hexadekin $C_{16}H_{30}$ (*S. 137*).

1) ****Cetylen, Hexadekin(2)*** $C_{13}H_{27}.C:C.CH_3$ (*S. 137*). { *B.* Aus Cetenbromid } oder Bromhexadekylen { und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, *A.* **143**, 268; } KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2245). Bei 10-stdg. Erhitzen auf 180° von Hexadekin(1) mit alkoholischem Kali (KR., R.). — Natrium erzeugt bei 200° Hexadekin(1). Liefert mit alkoholischem $AgNO_3$ keinen Niederschlag.

2) ***Hexadekin(1), Tetradekylacetylen*** $C_{14}H_{29}.C:CH$. *B.* Man erhitzt (5 g) Hexadekin(2) im Vacuum mit 0,5 g Natrium 15—20 Stunden lang auf 200° (KRAFBT, REUTER, *B.* **25**, 2245). Beim Erhitzen von Hexadekylenbromid und festem Kali im Vacuum (KR., R.). Bei mehrstündigem, gelindem Kochen von Hexadekylendibromid $C_{14}H_{29}.CHBr.CH_2Br$ mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, *B.* **29**, 2236). — Schmelzp.: 15°. Kp_{15}: 155°. D^{15}: 0,7999 (flüssig). D^{20}: 0,7965. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Hexadekin(2) über. — $C_{16}H_{29}Ag.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag.

15. *Oktadekyliden $C_{18}H_{34}$ (*S. 137*) von KRAFFT (*B.* **17**, 1374) ist Oktadekin(2) $C_{15}H_{31}.C:C.CH_3$ (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2248). Verbindet sich nicht mit $AgNO_3$.

2) ***Oktadekin(1)*** $C_{16}H_{33}.C:CH$. *B.* Man erhitzt Oktadekylenbromid $C_{18}H_{36}Br_2$ im Vacuum mit festem Kali (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2248). — Schmelzp.: 26°. Kp_{15}: 180°. D^{26}: 0,7983. D^{30}: 0,7955. — $C_{18}H_{33}Ag.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

D. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} (*S. 138—140*).

Nomenclatur: Wie bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2}. Kommen eine zweifache und dreifache Bindung zusammen vor, so benutzt man die Endung „enin". Bei Abwesenheit von Seitenketten steht die 1 der höheren Bindung am nächsten:

$$\overset{1}{C}H:\overset{2}{C}.\overset{3}{C}H_2.\overset{4}{C}H:\overset{5}{C}H_2 = \text{Penten(4)-in(1)}.$$

I. *Kohlenwasserstoffe C_5H_6 (*S. 138*).

*3) ***Cyclopentadiën(1,3)*** $CH_2<\begin{matrix}CH:CH\\ \vdots \\ CH:CH\end{matrix}$ (*S. 138*). (*Entspricht den im Hptw. unter 3) und 4) angegebenen Kohlenwasserstoffen.*) *V.* Im Steinkohlentheer (KRÄMER, SPILKER, *B.* **29**, 553). Im Petroleumleuchtgase (LAMBERT, *B.* **24** Ref., 556). — *B.* Bei der Zersetzung von rohem Phenol bei Rothgluth (ROSCOE, *A.* **232**, 348). Beim Erhitzen von Dicyclopentadiën (KR., SP.). — *Darst.* Durch Erhitzen der aus Steinkohlentheer-Vorläufen, welche durch längeres Stehen verändert sind, erhaltenen Fraction vom Kp: 160—175° (KR., SP.). — Flüssig. Kp: 42,5°. D: 0,803 (L.). Kp: 41°. D^{15}: 0,815. $D^{18,6}_4$: 0,80475. $n_D^{18,6} = 1,4446$ (KR., SP.). Mischbar mit Alkohol u. s. w. Absorbirt direct 1 Mol. HCl; reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Wandelt sich leicht in Dicyclopentadiën um. Wird von conc. H_2SO_4 oder HNO_3 explosionsartig angegriffen.

Dicyclopentadiën $C_{10}H_{12} = \begin{matrix}CH & & CH.CH & & CH\\ \vdots & & \vdots & & \vdots\\ CH.CH_2.CH.CH.CH_2.CH\end{matrix}$. *B.* Durch freiwillige Umwandlung von Cyclopentadiën (KRÄMER, SPILKER, *B.* **29**, 558; vgl. ROSCOE, *A.* **232**, 348). — Glänzende, sternförmige Aggregate. Schmelzp.: 32,9°. Kp: 170°, dabei theilweise in Cyclopentadiën übergehend. Kp_{55}: 95°. Kp_{35}: 88°. D^{33}_4: 0,9766. n^{35}: 1,5050. Leicht

löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird durch Natrium (+ Alkohol) kaum verändert. Das Nitrosoderivat schmilzt gegen 155° (Kr., Sp.).

Nitrosochlorid $C_{10}H_{12}.NOCl$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von alkoholischer HCl (von 10%) in das mit (1 Vol.) Eisessig verd. Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Dicyclopentadiën und 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit (Krämer, Spilker). — Krystalle (aus Toluol). Schmelzp.: 182°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol.

3. *Kohlenwasserstoffe C_7H_{10} (*S. 138*).

2) ***Hydrotropiliden, Cycloheptadiën.*** *B.* Bei der Destillation der aus Methylhydrotropidin-Jodmethylat und Ag_2O entstehenden freien Base (Willstätter, *B.* **30**, 727): $C_6H_9.CH_2.N(CH_3)_2.CH_3(OH) = N(CH_3)_3 + C_7H_{10} + H_2O$. — Flüssig. Riecht lauchähnlich. Kp: 120—121°. D^0_0: 0,8929. $D^{12,4}$: 0,8859. n_β: 1,51663. n_α: 1,50066 (Willstätter, Eykman, *B.* **31**, 1544).

3) ***Cycloheptadiën(1,2)(?), Heptamethylenterpen*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH\\ \vdots\\ CH_2.CH:C\end{matrix}$ (?) [wahrscheinlich identisch mit Hydrotropiliden (Nr. 2) (Willstätter, *B.* **31**, 1544)]. *B.* Man trägt allmählich Suberylenbromid, gelöst in 1 Vol. Alkohol, in mit Alkohol befeuchtetes, zerstossenes und erwärmtes KOH ein und kocht drei Stunden lang (Markownikow, *Ж.* **27**, 289). Nebenbei entsteht eine Verbindung vom Kp: 170—175° ($C_7H_{11}.OC_2H_5$?). — Kp: 120—121°. Polymerisirt sich beim Stehen, wie auch bei langsamer Destillation.

4) ***2-Methylhexen(3)-in(5)*** $(CH_3)_2CH.CH:CH.C:CH$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf 2-Methylhexen(3)-on(5) und Behandeln der entstehenden Chlorproducte mit KOH (Grignard, *Bl.* [3] **21**, 574). — Kp_{80}: 60—80°. Kp_{750}: 117—120°. — $Cu_2(C_7H_9)_2 + H_2O$. — C_7H_9Ag, $AgNO_3$.

4. *Kohlenwasserstoffe C_8H_{12} (*S. 138*).

2) ***2-Methylheptatriën(4,5,6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C:C:CH_2$? *B.* Bei der Zersetzung der Chloride, welche aus 2-Methylhepten(4)-on(6) durch Einwirkung von PCl_5 entstehen, mit Kali (neben 2-Methylhepten(4)-in(6)) (Grignard, *Bl.* [3] **21**, 577). — Kp_{80}: 77—82°. Bei Einwirkung von Sublimat in wässerig-alkoholischer Lösung entsteht ein weisser Niederschlag, beim Erhitzen mit Kalium im Rohr auf 110—120° die Kaliumverbindung des Methylheptenins.

3) ***2-Methylhepten(4)-in(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C:CH$. *B.* 115 g 2-Methylhepten(4)-on(6) werden mit 220 g PCl_5, darauf die erhaltenen Chlorproducte mit KOH behandelt. Daneben entsteht 2-Methyl-Heptatrien(4,5,6) (Grignard, *Bl.* [3] **21**, 576). — Kp_{750}: 126—129°. — $(C_8H_{11})_2Cu_2 + H_2O$. — $C_8H_{11}Ag$, $AgNO_3$.

5. *Kohlenwasserstoffe C_9H_{14} (*S. 139*).

2) ***Campheniler*** $\begin{matrix}CH_2.C\equiv\\ \cdot\\ C(CH_3)_2\quad CH\\ \cdot\\ CH_2.C<CH_3\end{matrix}$? *B.* Durch Erhitzen von Camphenilylchlorid mit Anilin auf 175° (Jagelki, *B.* **32**, 1503). — Wasserklare Flüssigkeit von camphenartigem Geruche. Kp_{760}: 142°. Entfärbt momentan $KMnO_4$ und Brom; mit HNO_3 tritt heftige Oxydation ein.

7. *Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ (*S. 139*).

2) ****β-Paracoten*** (*S. 139*). Der Körper ist vermuthlich verunreinigtes Terpen $C_{10}H_{16}$ (Wallach, *A.* **271**, 302).

3) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{11}H_{18}$. *B.* Aus Homolinalool $C_{11}H_{20}O$ mit starken organischen Säuren (Tiemann, Schmidt, *B.* **29**, 694). — Kp: 182—185°. D^{16}: 0,8415. $n_D = 1,47292$.

9a. Dicampholen $C_{18}H_{32}$, s. S. 29.

E. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 140—141*).

1. *Diacetylen, Diacetylenyl (Butadiin) $CH:C.C:CH$ (*S. 140*) (vgl. Noyes, Tucker, *Am.* 19, 123).

2. *Kohlenwasserstoffe C_6H_6 (*S. 140—141*).

1) ****Dipropargyl*** CH:C.CH_2.CH_2.C:CH (*S. 140*). Kp_{46}: 19,5°. $D^{20}{}_4$: 0,8049. Molekularbrechungsvermögen: Brühl, *B.* **25**, 2642; **27**, 1066. Kp: 85,4°. D^4: 0,8032. D^{15}: 0,7930. D^{25}: 0,7849. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **67**, 258.

S. 140, Z. 26 v. o. statt: „Griner, thèse“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 347“.
S. 140, Z. 7 v. u. statt: „Griner, thèse, p. 48“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 352“.
S. 140, Z. 2 v. u. statt: „Griner, thèse, p. 52“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 354“.

3. *Tropiliden, Cycloheptatriën C_7H_8 = $\begin{matrix}CH.CH:CH \\ \vdots \\ CH.CH:CH\end{matrix}\!\!>CH_2$ (Willstätter, *B.* **31**, 1544) (*S. 141*). $D^{18,5}{}_4$: 0,8876. Molekularrefraction = 51,50 (Eykman, *B.* **25**, 3072).

F. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

Dicyclopentadiën $C_{10}H_{12}$, siehe S. 30.

II. Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. Fluorderivate.

I. *Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (*S. 141—142*).

Geschwindigkeit der Esterbildung der Flusssäure: Meslans, *A. ch.* [7] **7**, 94.

I. *Derivate des Methans (*S. 141*).

*Fluoroform $CHFl_3$ (*S. 141*). *B.* {Aus CHJ_3 und AgFl (und $CHCl_3$) (Meslans, *B.* **23**, Ref. 377}; *A. ch.* [7] **1**, 395).

3. *Fluorpropan C_3H_7Fl (*S. 141*).

1) ****Propylfluorid*** CH_3.CH_2.CH_2Fl (*S. 141*). Wird bei —3° flüssig (Meslans, *A. ch.* [7] **1**, 363).

2) ****Isopropylfluorid*** $(CH_3)_2$CHFl (*S. 141*). Wird bei —11° flüssig (Meslans, *A. ch.* [7] **1**, 371).

S. 142, Z. 1 v. o. statt: „C_4H_9J“ lies: „C_4H_9Fl“.

2. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*S. 142*).

Vor I. Trifluoräthylen C_2HFl_3 = CFl_2:CHFl. *B.* Durch Reduction des Trifluordibromäthans mit Zinkstaub (Swarts, *C.* **1899** II, 281). Farbloses, fast geruchloses Gas. Kp: —51°. D^{-78}: 1,26. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether. Greift Glas in der Kälte nicht an, oxydirt sich nur langsam an der Luft, absorbirt Brom unter Rückbildung von Trifluordibromäthan.

I. *Allylfluorid C_3H_5Fl = CH_2:CH.CH_2.Fl (*S. 142*). *B.* Aus Allyljodid und AgFl (Meslans, *A. ch.* [7] **1**, 374). — Wird bei —3° flüssig. Bei 13° lösen 100 Vol. Wasser: 2,8 Vol., 100 Vol. Alkohol: 60 Vol., 100 Vol. Aether: 90 Vol.

B. Chlorderivate.

I. *Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (*S. 142—157*).

Die *Dichlorderivate* $C_nH_{2n}Cl_2$ entstehen (*S. 143*): {Durch Einleiten von Chlor in die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ oder rascher durch Erwärmen mit $SbCl_5$.} Beim Chloriren eines Monochlorderivates mit $SbCl_5$ tritt das zweite Chloratom immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits chlorirten benachbart ist. Bei der Einführung eines dritten

Chloratoms tritt dies häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom (Herzfelder, *B.* **26**, 2433). — Durch Einwirkung von NOCl auf primäre Diamine in Xylollösung, häufig unter Isomerisation (Solonina, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25).

I. *Derivate des Methans CH_4 (*S. 144—146*).

***Methylchlorid** CH_3Cl (*S. 144*). *B.* Aus Monochlormethyläther durch Zink (Fileti, de Gaspari, *G.* **27** II, 293). — Schmelzp.: —103,6° (Ladenburg, Krügel, *B.* **32**, 1821).

*Hydrat CH_3Cl, $6H_2O$ (*nicht* $9H_2O$). *B.* Aus CH_3Cl und Wasser unter Druck bei niederer Temperatur; reguläre Krystalle (Villard, *A. ch.* [7] **11**, 377).

S. 144, Z. 25 v. o. statt: „$CHCl_3$“ lies: „CH_3Cl“.

***Methylenchlorid** CH_2Cl_2 (*S. 144*). Liefert mit NH_3 (gelöst in Holzgeist) Hexamethylentetramin.

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei niederer Temperatur. Reguläre Krystalle, bei Atmosphärendruck bis +2° beständig (Villard, *A. ch.* [7] **11**, 386).

***Chloroform** $CHCl_3$ (*S. 144*). *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von KCl in verd. Alkohol (Chem. Fabrik vorm. Schering, D.R.P. 29771, *Frdl.* **I**, 576). *Darst.* Ueber Darstellung von reinem Chloroform mit Hülfe seiner Doppelverbindungen mit Tetra-Salicylid oder -o-Kresotid vgl.: Anschütz, *B.* **25**, 3512; D.R.P. 70614; *Frdl.* **III**, 825).

Prüfung: Squibb, *Fr.* **34**, 765. Nachweis von Wasser und Bestimmung des Alkohols im Chloroform: Béhal, François, *C.* **1897** I, 1258.

Schmelzp.: —60,2° (Haase, *B.* **26**, 1053). Kp_{759}: 61,3°. D^{25}: 1,48069 (Linebarger, *Am.* **18**, 442). 1000 ccm Wasser von 22° lösen 4,2 ccm $CHCl_3$, 1000 ccm Chloroform nehmen 1,52 ccm Wasser auf (Herz, *B.* **31**, 2670). Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck = 89,2 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [6] **28**, 134). Kryoskop. Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 37 u. 54. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. — Beim Erhitzen mit Brom auf 225—275° entstehen CCl_3Br, CCl_2Br_2, $CClBr_3$ (Besson, *Ber.* **25** Ref., 188). Beim Durchleiten der Dämpfe von Chloroform und Jod (1%) durch ein rothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr entstehen C_2Cl_4, C_2Cl_6, CCl_4, C_2HCl_5, ein Chlorid C_4Cl_6 (flüssig, Kp: 210°) und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (Besson, *Bl.* [3] **9**, 175). Wird von Pyroschwefelsäure zu $COCl_2$ oxydirt. Bei Einwirkung von wässrigem KOH entsteht Kohlenoxyd (Desgrez, *C. r.* **125**, 780; Thiele, Dent, *A.* **302**, 273). Geht im Organismus theilweise in Kohlenoxyd über (Desgrez, Nicloux, *C. r.* **126**, 758).

***Tetrachlorkohlenstoff, Perchlormethan** CCl_4 (*S. 145*). *Darst.* Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 262). Durch Digeriren von CS_2 mit S_2Cl_2 in Gegenwart von etwas Eisenpulver (Müller & Dubois, D.R.P. 72999; *Frdl.* **III**, 8). Reinigung (Entfernung des Schwefelkohlenstoffs): Schmitz, Dumont, *Ch. Z.* **21**, 511. — Abhängigkeit des Schmelzp. vom Druck: Tammann, *W.* **66**, 489. Kp_{754}: 76,7°. D^{25}: 1,59742 (Linebarger, *Am.* **18**, 441). Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck = 37,3 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [6] **28**, 133). Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. — Beim Durchleiten mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr (mit Bimsstein gefüllt) entstehen $CHCl_3$, CH_2Cl_2, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 (Besson, *Bl.* [3] **11**, 917). Beim Erhitzen mit 5 Mol.-Gew. conc. HJ auf 130° entsteht CHJ_3 (Walfisz, *Bl.* [3] 7, 256). Pyroschwefelsäure erzeugt $COCl_2$. Bildet gemischte Hydrate mit Acetylen, Aethylen, CO_2 und SO_2 (Forcrand, Thomas, *C. r.* **125**, 109).

Fluordichlormethan $CHCl_2Fl$. Aus $CHCl_3$ mit $SbFl_3$ und Brom (Swarts, *B.* **26** Ref., 781). — Kp: 14,5°. D^0: 1.426.

Fluortrichlormethan CCl_3Fl. *B.* Aus CCl_4 mittels $SbFl_3$ und Brom (Swarts, *B.* **26** Ref., 291). — Kp: 24,9°. $D^{17,2}$: 1,4944. $n^{18,5}$: 1,3865.

2. *Derivate des Aethans C_2H_6 (*S. 146—148*).

***Aethylchlorid** $C_2H_5Cl = CH_3.CH_2Cl$ (*S. 146*). Schmelzp.: —142,5° (Schneider, *Ph. Ch.* **22**, 233). Mit Brom und Eisendraht entstehen bei 100° Aethylbromid und Aethylenbromid (V. Meyer, Petrenko, *B.* **25**, 3307).

Hydrat. *B.* Aus C_2H_5Cl und Wasser bei 0°. Reguläre Krystalle (Villard, *A. ch.* [7] **11**, 384).

Dichloräthane** $C_2H_4Cl_2$. 1) ****1,1-Dichloräthan $CH_3.CHCl_2$ (*S. 146*). Schmelzp.: —101,5° (Schneider, *Ph. Ch.* **22**, 233). Refractionscoefficient: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 313. Verdampfungswärme: Jahn, *Ph. Ch.* **11**, 791. Dielektricitätsconstante: Jahn, Möller, *Ph. Ch.* **13**, 386. Elektromagnetische Drehung: Schönrock, *Ph. Ch.* **11**, 785).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei 0° unter gewöhnlichem Druck. Reguläre Krystalle (VILLARD, *A. Ch.* [7] **11**, 387)).

2) * ***1,2-Dichloräthan*** $CH_2Cl.CH_2Cl$ (*S. 147*). *B.* Aus C_2H_5Cl und $SbCl_5$ bei 100° (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 173). Aus Aethylendiamin und NOCl in m-Xylollösung unter starker Kühlung (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25). — Schmelzp.: —42.0° (HAASE, *B.* **26**, 1053); —36° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157). $D^{14,4}$: 1,2606. $D^{62,5}$: 1,204. Refractionscoefficient: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 313. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* **11**. 791. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1237; SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Wird beim Erhitzen mit $SbCl_5$ nicht verändert. Durch Erwärmen mit $AlCl_3$ auf 80—85° erfolgt Zerfall in HCl und Acetylen (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 446).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei 0° unter 50 Atm. Druck (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 388).

* Trichloräthane $C_2H_3Cl_3$. 1) * ***Chloräthylenchlorid*** $CH_2Cl.CHCl_2$ (*S. 147*). *B.* Beim Erwärmen von 50 g 1,1-Dichloräthan mit 150 g $SbCl_5$ (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 174). — Beim Erwärmen mit benzolsulfinsaurem Natrium (+ Alkohol) entsteht Aethylendiphenylsulfon, beim Erwärmen mit Natriumthiophenol und Alkohol Vinyltrithiophenyl.

S. 147, Z. 6 v. u. statt: „J. ***1880****" lies: „J.* ***1870****".*

* Tetrachloräthane $C_2H_2Cl_4$. 1) * ***a-Tetrachloräthan*** $CH_2Cl.CCl_3$ (*S. 148*). *B.* Beim Erhitzen von Acetylentetrachlorid $CHCl_2.CHCl_2$ mit $AlCl_3$ auf 110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 499). — Kp: 130—135°.

2) * ***s-Tetrachloräthan, Acetylentetrachlorid*** $CHCl_2.CHCl_2$ (*S. 148*). *Darst.* Grössere Mengen werden leicht gewonnen, wenn man 300 g Aethylenchlorid und 30 g $AlCl_3$ auf 70—75° erhitzt, Chlor und gleichzeitig Acetylen einleitet, wobei zur Verhütung von Explosionen sorgfältig jede Spur von Luft auszuschliessen ist (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 447, 448, 452). — Wird beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 110° theilweise zu unsymmetrischem Tetrachloräthan umgelagert (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 499). Beim Erhitzen mit Brom und $AlCl_3$ auf 105° entsteht neben wenig s-Dibromdichloräthan reichlich Tribromtrichloräthan (M.).

* Pentachloräthan $C_2HCl_5 = CHCl_2.CCl_3$ (*S. 148*). *B.* Bei Einwirkung von $AlCl_3$ auf Chloral (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 260). — Giebt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ Tetrachloräthylen (M., *Bl.* [3] **19**, 182). Bei Einwirkung von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Hexachloräthan (M., *Bl.* [3] **17**, 797).

* Perchloräthan $C_2Cl_6 = CCl_3.CCl_3$ (*S. 148*). *B.* Bei der Zersetzung der Lösung von Chlorstickstoff in $CHCl_3$ im Sonnenlicht (HENTSCHEL, *B.* **30**, 1437). Bei der Einwirkung von $SbCl_5$ auf Pentabromäthan (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 254). Bei Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf Chloral in Gegenwart von $AlCl_3$, bei Einwirkung von Chlor auf Acetylentetrabromid und Aethylenbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **17**, 794, 796, 797, 799). — *Darst.* 150 g Pentachloräthan werden mit 30 g $AlCl_3$ auf 70° erhitzt; dann wird trockenes Chlor eingeleitet (M.). Durch Einleiten von Chlor in ein auf 120° erhitztes Gemenge von Acetylentetrachlorid und $AlCl_3$ (M., *Bl.* [3] **19**, 454). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck = 110 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28**, 132).

3. * Derivate des Propans C_3H_8 (*S. 148—151*).

* Chlorpropane C_3H_7Cl. 1) * ***1-Chlorpropan*** $CH_3.CH_2.CH_2Cl$ (*S. 148*). *B.* Aus normalem Propylamin und NOCl in Toluollösung bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 888). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,2-Dibrompropan.

2) * ***2-Chlorpropan*** $CH_3.CHCl.CH_3$ (*S. 149*). *B.* Aus Isopropylamin und NOCl bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 888). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,2-Dibrompropan.

* Dichlorpropane $C_3H_6Cl_2$. 1) * ***1,2-Dichlorpropan, Propylenchlorid*** $CH_3.CHCl.CH_2Cl$ (*S. 149*). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1- oder 2-Chlorpropan mit $SbCl_5$ (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 176). Bei der Chlorirung von 1-Chlorpropan mit Cl in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **21**, 618). — $SbCl_5$ erzeugt 1,1,2-Trichlorpropan, Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ 1,1,2- und 1,2,2-Trichlorpropan.

2) * ***1,3-Dichlorpropan, Trimethylenchlorid*** $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ (*S. 149*). *B.* Bei $1^1/_2$tägigem Kochen von 1 Thl. 1,3-Dijodpropan mit Wasser und $1^1/_2$ Thl. AgCl (HERZFELDER, *B.* **26**, 2434). Beim Chloriren von Trimethylen (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **50**, 380). — Kp: 125° (H.). $SbCl_5$ erzeugt bei 120° 1,1,3-Trichlorpropan.

3) ***1,1-Dichlorpropan, Propylidenchlorid*** $CH_3.CH_2.CHCl_2$ (*S. 149*). Liefert mit $SbCl_5$ (und $CHCl_3$) 1,1,2-Trichlorpropan (Herzfelder, *B.* **26**, 2434).

4) ****2,2-Dichlorpropan, Chloracetol*** $CH_3.CCl_2.CH_3$ (*S. 149*). $SbCl_5$ erzeugt 1,2,2-Trichlorpropan (Herzfelder, *B.* **26**, 1259).

*Trichlorpropane $C_3H_5Cl_3$. 1) ****Chlorpropylenchlorid*** $CH_3.CHCl.CHCl_2$ (*S. 149*). *B.* Aus Propylchlorid, Propylenchlorid oder Propylidenchlorid mit flüssigem Chlor oder $SbCl_5$ (Herzfelder, *B.* **26**, 1258, 2434). Aus Propylenchlorid mit Cl in Gegenwart von $AlCl_3$ (Mouneyrat, *Bl.* [3] **21**, 619). — Oel. Kp: 132° (H.). D^{16}: 1,353 (M.). $SbCl_5$ erzeugt bei 155° ein Pentachlorpropan.

2) ****Gechlortes Chloracetol*** $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ (*S. 150*). *B.* Man versetzt unter Kühlung 20 g $CH_3.CCl_2.CH_3$, gelöst in 60 g CS_2, mit 60 g $SbCl_5$ (Herzfelder, *B.* **26**, 1259). Man sättigt 2,2-Dichlorpropan mit Chlor und fügt einen Tropfen $SbCl_5$ hinzu (H., *B.* **26**, 2435). Aus Propylenchlorid mit Cl in Gegenwart von $AlCl_3$ (Mouneyrat, *Bl.* [3] **21**, 620). — Kp: 123°. $SbCl_5$ erzeugt bei 100° 1,2,2,3-Tetrachlorpropan.

3) ****β-Chlorpropylidenchlorid*** $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$ (*S. 150*). *B.* Beim Chloriren von Trimethylen (Gustavson, *J. pr.* [2] **50**, 381).

4) ****Trichlorhydrin*** $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ (*S. 150*). *Darst.* Durch Einleiten von Chlor in käufliches Allylchlorid (Herzfelder, *B.* **26**, 2435). — Kp: 154—156° (H., *B.* **26**, 1259). $SbCl_5$ erzeugt bei 190° 1,1,2,3-Tetrachlorpropan.

*Tetrachlorpropane $C_3H_4Cl_4$. 1) ****1,1,2,2-Tetrachlorpropan*** $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ (*S. 150*). *B.* Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in 1,2-Dichlorpropen(1) (Szenic, Taggesell, *B.* **28**, 2667). — Mischbar mit Alkohol und Aether.

2) ****1,2,2,3-Tetrachlorpropan*** $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (*S. 150*). *B.* Aus 1,2,2-Trichlorpropan und $SbCl_5$ bei 100° (Herzfelder, *B.* **26**, 2436).

3) ****1,1,2,3-Tetrachlorpropan*** $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$ (*S. 150*). *B.* Aus 1,2,3-Trichlorpropan und $SbCl_5$ bei 150—190° (Herzfelder, *B.* **26**, 2435). Aus 1,1,2-Trichlorpropan durch Cl in Gegenwart von $AlCl_3$ (Mouneyrat, *Bl.* [3] **21**, 621).

*Pentachlorpropane $C_3H_3Cl_5$ (*S. 151*). 5) ***Aus 1,1,2-Trichlorpropan.*** *B.* Aus 1,1,2-Trichlorpropan und $SbCl_5$ bei 150—160° (Herzfelder, *B.* **26**, 2436). Aus 1,1,2-Trichlorpropan und Cl in Gegenwart von $AlCl_3$ (Mouneyrat, *Bl.* [3] **21**, 623). — Kp: 190—195° (H.). Kp: 194—196°. D^{16}: 1,614 (H.).

*Heptachlorpropane C_3HCl_7 (*S. 151*). 2) ***1,1,1,2,2,3,3-Heptachlorpropan*** $CHCl_2.CCl_2.CCl_3$. *B.* Man erhitzt Pentachloraceton mit dem gleichen Gewicht PCl_5 auf 180° (Rohr) 6—8 Stunden (Fritsch, *A.* **297**, 314). — Krystallinische, campherähnlich riechende Masse. Schmelzp.: 30°. Kp_{50}: 150—151°. Kp: 247—248°.

Fluordichlorpropan $C_3H_5Cl_2Fl = CH_2Cl.CHCl.CH_2Fl$. *B.* Durch Zusammenbringen von Allylfluorid und Chlor (Meslans, *A. Ch.* [7] **1**, 382). — Flüssig. Kp.: 118—119°. D^{18}: 1,327.

4. * Derivate der Butane C_4H_{10} (*S. 151—152*).

*Butylchloride C_4H_9Cl. 1) ****1-Chlorbutan*** $CH_3.CH_2CH_2.CH_2.Cl$ (*S. 151*). Beim Erwärmen mit $SbCl_5$ entsteht 2,3-Dichlorbutan. Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,2-Dibrombutan.

2) ****2-Methyl-1-Chlorpropan, Isobutylchlorid*** $(CH_3)_2CH.CH_2Cl$ (*S. 151*). *B.* Durch Chloriren von Isobutan in etwas gedämpftem Sonnenlichte (Mabery, Hudson, *Am.* **19**, 245, 247). Aus Isobutylamin und NOCl in m-Xylollösung unter Kühlung auf —15° bis —16° (Solonina, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 887). Aus Isobutylamin und Königswasser in geringer Menge neben anderen Producten (Solonina, *Ж.* **30**. 822; *C.* **1899** I, 254). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isobutylenbromid.

3) ****2-Methyl-2-Chlorpropan, tertiäres Butylchlorid*** $(CH_3)_3CCl$ (*S. 151*). *B.* Durch Einwirkung von PCl_3 auf Trimethylcarbinol (Jaroschenko, *Ж.* **29**, 225; C. **1897** II, 334). Aus Isobutylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis —20° als Nebenproduct (neben Isobutylchlorid) (Solonina, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 888). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isobutylenbromid.

4) ***2-Chlorbutan, secundäres Butylchlorid*** $C_2H_5.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Pseudobutylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis —20° (Solonina, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 888).

*Dichlorbutane $C_4H_8Cl_2$ (*S. 151*). 3) ****2-Methyl-1,2-Dichlorpropan*** $(CH_3)_2CCl.CH_2Cl$ (?) (*S. 152*). *B.* Beim Eintröpfeln von $SbCl_5$ in gekühltes 1- oder 2-Chlormethyl-

propan (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 186). Bei der Einwirkung von Chlor im diffusen Tageslicht am Kühler auf Methyl-2-Chlorpropan (D'OTTREPPE, *J.* **1882**, 441). — Kp: 105—107°.

4) ***2,3-Dichlorbutan*** $CH_3.CHCl.CHCl.CH_3$. *B.* Aus $CH_3.CH:CH.CH_3$ und Chlor (SCHESCHUKOW, *Ж.* **17**, 509). Beim Erwärmen von 1-Chlorbutan mit $SbCl_5$ (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 186). — Flüssig. Kp: 115—120° (M., M.). Kp: 112—114°. D^0: 1,126. D^{18}: 1,107 (SCH.).

5) ***1, 1-Dichlorbutan, Butylidenchlorid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Butyraldehyd in PCl_5 bei 0° (V. MEYER, PETRENKO, *B.* **25**, 3308). — Oel. Kp: 113—115°.

* Trichlorbutane $C_4H_7Cl_3$ (*S. 152*). 3) ***1,2,3-Trichlorbutan*** $CH_3.CHCl.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus 1-Chlorbuten(2) durch Einwirkung von Chlor in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 230). — Flüssig. Kp_{32}: 79—80°. D^0: 1,3241.

* Tetrachlorbutane $C_4H_6Cl_4$ (*S. 152*). 2) *Die im Hptw. unter* ***1, 2, 3, 3-Tetrachlorbutan*** *gemachten Angaben beziehen sich auf* ***1,2,2,3-Tetrachlorbutan,*** $CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2Cl$.

5. * Derivate der Pentane C_5H_{12} (*S. 152—154*).

* Amylchloride $C_5H_{11}Cl$. 1) * ***Normales, 1-Chlorpentan*** $CH_3.(CH_2)_3.CH_2Cl$ (*S. 152*). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 385.

3) * ***Isoamylchlorid*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2Cl$ (*S. 152*). *B.* Aus Isoamylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898 II**, 888). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isoamylbromid.

S. 152, Z. 12 v. u. statt: „3-Methyl-1-Chlorbutan" lies: „2-Methyl-4-Chlorbutan".
S. 152, Z. 4 v. u statt: „3-Methyl-2-Chlorbutan" lies: „2-Methyl-3-Chlorbutan".

5) * ***Dimethyläthylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2CCl.C_2H_5$ (*S. 153*). *B.* Aus tertiärem Amylalkohol und HCl (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 384). Beim Behandeln der Verbindung $(CH_3)_2C:CH.CH_3 + 2ZnCl_2$ oder $C_2H_5.C(CH_3):CH_2 + 2ZnCl_2$ mit HCl-Gas (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 354, 357). Beim Einleiten von Chlor in siedendes 2-Methylbutanol(2) (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 386). — D^{15}_4: 0,8706. n_D^{18}: 1,407 (BR.). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 387.

S. 153, Z. 6 v. o. statt: „3-Methyl-3-Chlorbutan" lies: „2-Methyl-2-Chlorbutan".
S. 153, Z. 11 v. o. statt: „1-Aethyl-1-Chlorpropan" lies: „3-Chlorpentan".

8) ***2, 2-Dimethyl-3-Chlorpropan*** $(CH_3)_3C.CH_2.Cl$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und HCl oder PCl_5 (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 358). Durch Chloriren von $(CH_3)_4C$ (T.). — Flüssig. Zersetzt sich theilweise bei der Destillation. D^0: 0,8792.

* Amylenchloride $C_5H_{10}Cl_2$ (*S. 153*). 5) * ***2-Methyl-2,3-Dichlorbutan*** $(CH_3)_2CCl.CHCl.CH_3$ (*S. 153*). *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Dimethyläthylcarbinol. (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 385). — Kp: 137°. D^{15}_4: 1,068. n_D^{18}: 1,445.

9) ***2, 3-Dichlorpentan*** $C_2H_5.CHCl.CHCl.CH_3$. *B.* Aus $C_2H_5.CH:CH.CH_3$ und Chlor (KONDAKOW, *B.* **24**, 931). — Kp: 138—139,5°.

* Trichlorpentane $C_5H_9Cl_3$ (*S. 153*). 3) ***2-Methyl-2,3,3-Trichlorbutan*** $(CH_3)_2CCl.CCl_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf $(CH_3)_2C:CCl.CH_3$ (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 385). — Kp: 176°. D^{15}_4: 1,215. n_D^{21}: 1,472.

6. * Derivate der Hexane C_6H_{14} (*S. 154—155*).

* Hexylchloride $C_6H_{13}Cl$. 6) * ***2, 3 - Dimethyl - 2 - Chlorbutan*** $(CH_3)_2CH.CCl.(CH_3)_2$ (*S. 154*). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Diisopropyl, neben etwas 2,3-Dimethyl-1-Chlorbutan (ASCHAN, *B.* **31**, 1802). — Kp: 117—119°. D^{22}: 0,8769.

S. 154, Z. 16 v. u. statt: „3, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan" lies: „2, 2-Dimethyl-3-Chlorbutan".

8) * ***2,3-Dimethyl-1-Chlorbutan*** $(CH_3)_2CH.CH(CH_2Cl).CH_3$ (*S. 154*). *B.* Durch Chloriren von Diisopropyl, neben viel 2,3-Dimethyl-2-Chlorbutan (ASCHAN, *B.* **31**, 1802). — Kp: 123—125°.

* Dichlorhexane $C_6H_{12}Cl_2$ (*S. 154*). 3) * ***2,3-Dimethyl-2,3-Dichlorbutan*** $(CH_3)_2CCl.CCl(CH_3)_2$ (*S. 155*). *Entspricht den im Hptw. unter 3) und 6) aufgeführten Verbindungen.* *B.* Aus entwässertem Pinakon und PCl_3 (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 443; FRIEDEL, SILVA, *B.* **6**, 35). Durch Chloriren von Diisopropyl in Gegenwart von Jod (SCHORLEMMER, *A.* **144**, 187). Durch Chloriren von Diisopropyl in Abwesenheit von Jod (SILVA, *B.* **6**, 36; **7**, 953). — Krystalle. Schmelzp.: 160°.

8) ***1,5-Dichlorhexan, Methylpentamethylenchlorid*** $CH_3.CHCl.(CH_2)_3.CH_2Cl$. *B.* Aus Hexamethylendiamin und NOCl (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25).

9) ***1,6-Dichlorhexan*** $CH_2Cl.(CH_2)_4.CH_2Cl$. *B.* Aus Hexamethylendiamin und NOCl. Aus Hexamethylendiphenyläther und HCl im zugeschmolzenem Rohr bei 165—175° (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Kp: 203—205°.

7. *Derivate der Heptane C_7H_{16} (*S. 155—156*).

*Heptylchloride $C_7H_{15}Cl$. 1) ****1-Chlorheptan*** $CH_3.(CH_2)_5.CH_2Cl$ (*S. 155*). *B.* Aus Heptylamin und NOCl bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 888).

*Heptylenchloride $C_7H_{14}Cl_2$. 1) ****1,1-Dichlorheptan*** $CH_3.(CH_2)_5.CHCl_2$ (*S. 155*). *B.* {Aus Oenanthol und PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* **103**, 81)}; (vgl. WELT, *B.* **30**, 1496). — Kp_{30}: 82—84°. Riecht önantholartig.

4) ***1,7-Dichlorheptan*** $CH_2Cl.(CH_2)_5.CH_2Cl$. *B.* Aus Heptamethylendiamin und NOCl (neben anderen Producten) (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26).

8. *Derivate der Oktane C_8H_{18} (*S. 156*).

*Oktylchloride $C_8H_{17}Cl$. 1) ****1-Chloroktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_2Cl$ (*S. 156*). Kp: 183,6° bis 184,6° (i. D.). $D^{8,4}$: 0,8838. $D^{90,6}$: 0,8431. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1237.

2) Das ****Chlorid*** von PELOUZE, CAHOURS und von SCHORLEMMER war nach MABERY und HUDSON (*Am.* **19**, 258) ein Gemisch.

5) * ***2,4,4-Trimethyl-2-Chlorpentan*** $(CH_3)_3C.CH_2.CCl(CH_3)_2$ (*S. 156*). *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von Isodibutylen C_8H_{16} mit bei —20° gesättigter HCl (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 790; vgl. BUTLEROW, *A.* **189**, 51). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 145—150°. D^0: 0,890 (B.). Kp_{13}: 41°. D^0: 0,8891. D^{18}: 0,8756. Alkoholisches Kali spaltet in HCl und Isodibutylen.

*Oktylenchloride $C_8H_{16}Cl_2$ (*S. 156*). 4) ***1,8-Dichloroktan, Oktomethylenchlorid*** $CH_2Cl.(CH_2)_6.CH_2Cl$. *B.* Aus Oktomethylendiphenyläther und HCl (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Erstarrt in der Kältemischung zu einer blättrigen Masse. Kp: 240—242°.

5) ***1,7-Dichloroktan*** $CH_3.CHCl.(CH_2)_5.CH_2Cl$. *B.* Aus Oktomethylendiamin und NOCl (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26).

6) ***2,5-Dichlor-2,5-Dimethylhexan*** $(CH_3)_2CCl.CH_2.CH_2.CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisocrotyl durch Einwirkung von HCl in zugeschmolzener Röhre. Aus Diisocrotyloxyd und trockenem HCl (POGORŽELSKY, *Ж.* **30**, 977; *C.* **1899** I, 773). — Längliche Blättchen vom Schmelzp.: 64°; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

9. *Derivate der Nonane C_9H_{20} (*S. 156*).

Nonomethylenchlorid, 1,9-Dichlornonan $C_9H_{18}Cl_2 = ClCH_2.(CH_2)_7.CH_2Cl$. *B.* Bei Einwirkung von NOCl auf Nonomethylendiamin; ferner aus Nonomethylendiphenyläther und HCl (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Farblose Flüssigkeit vom Kp: 258° bis 262° (unter theilweiser Zersetzung).

10. *Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$ (*S. 156—157*).

*Dekylchloride $C_{10}H_{21}Cl$. 1) ****Monochlornormaldekan*** (*S. 156*). *B.* Aus dem Normaldekan des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Kp_{80}: 130—140°. D^{20}: 0,8874. n:1,4445.

3) ****Monochlordiisoamyl*** (*S. 156*). *B.* Aus dem Diisoamyl des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Kp_{80}: 125—130°. D^{20}: 0,8914. n: 1,4424.

5) ***Diisoamylenhydrochlorid.*** *B.* Aus $C_{10}H_{20}$ (aus $(CH_3)_2C{:}CH.CH_3$ und $(CH_3)_2CCl.C_2H_5$) und HCl (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 800). — Kp_{19}: 87—89°. D^0: 0,9011. $D^{14,5}$: 0,8894. Wird von alkoholischem Kali in HCl und Diisoamylen gespalten.

6) ***Diamylchlorid.*** *B.* Aus Diamylalkohol $C_{10}H_{22}O$ und PCl_5 (GUERBET, *C. r.* **128**, 1003). — Kp_{70}: 130—132°.

Dekylenchloride $C_{10}H_{20}Cl_2$. 1) ***Dichlornormaldekan.*** *B.* Aus dem Normaldekan des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Kp_{80}: 170—171°. Kp_{747}: 235—240°. D^{20}: 1,0126. n_D: 1,4604.

2) ***Dichlordiisoamyl.*** *B.* Aus dem Diisoamyl des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19,** 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19,** 482). — D^{20}: 1,0187. n: 1,4639.
S. 157, Z. 1 v. o. statt: „$C_{10}H_{20}Cl_3$" lies: „$C_{10}H_{19}Cl_3$".

11. *Derivate des Undekans $C_{11}H_{24}$ (*S. 157*).

*Chlorundekan $C_{11}H_{23}Cl$. ****Monochlornormalhendekan.*** *B.* Aus dem Normalhendekan des amerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19,** 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19,** 482). — Kp_{80}: 145—150°. D^{20}: 0,8721. n: 1,4433.

12. *Derivate des Dodekans $C_{12}H_{26}$ (*S. 157*).

Monochlornormaldodekan $C_{12}H_{25}Cl$. *B.* Aus dem Normaldodekan des amerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19,** 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19,** 482). — Kp_{80}: 142—153°. D^{20}: 0,8919. n: 1,4456.

Dichlornormaldodekan $C_{12}H_{24}Cl_2$. Aus dem Normaldodekan des Ohiopetroleums (MABERY, *Am.* **19,** 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19,** 482). — Kp_{80}: 190—200°. n: 1,4650.

13. *Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$ (*S. 157*). Kp_0: 113° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29,** 1325).

2. *Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*S. 157—163*).

1. *Derivate des Aethylens C_2H_4 (*S. 158*).

*Chloräthylen $C_2H_3Cl = CH_2{:}CHCl$ (*S. 158*). Hydrat: VILLARD, *A. ch.* [7] **11,** 387.

*Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. 1) ****Unsymmetrisches Dichloräthylen*** $CCl_2{:}CH_2$ (*S. 158*). *Darst.* 28 g Essigsäuretrichloräthylester, 30 g Zinkspähne und 100 g 98%-iger Alkohol werden unter Kühlung zusammengegeben. Als Hauptfraction resultirt a-Dichloräthylen neben 150 ccm eines Gases (wahrscheinlich Chlorvinyl) (FAWORSKY, JOCITSCH, *Ж.* **30,** 998; *C.* **1899** I, 777). — Kp: 33,5—35°.

*Perchloräthylen $C_2Cl_4 = CCl_2{:}CCl_2$ (*S. 158*). *Darst.* Durch Erhitzen von 200 g trockenem Pentachloräthan mit 10 g $AlCl_3$ bis auf 100° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19,** 182). — Moleculare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 162,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28,** 133). Ozon erzeugt $COCl_2$ und Trichloracetylchlorid (BESSON, *Bl.* [3] **11,** 918; SWARTS, *C.* **1899** I, 588). Beim Erhitzen mit $AlBr_3$ auf 100° entstehen C_2Cl_3Br und $C_2Cl_2Br_2$.

2. *Derivate des Propylens C_3H_6 (*S. 159—161*).

*Monochlorpropylen C_3H_5Cl (*S. 159*).
S. 159, Z. 2 v. o. statt: „3- oder α-Chlorpropylen" lies: „1- oder α-Chlorpropen".
S. 159, Z. 30 v. o. statt: „1-Chlorpropylen" lies: „3-Chlorpropen".

5) ****Chlortrimethylen*** $\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!>\!CHCl$ (*S. 159*). Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Essigsäure entsteht Allylacetat (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **46,** 159).

*Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ (*S. 159—160*).
S. 159, Z. 12 v. u. statt: „1,1-Dichlorpropylen" lies: „3,3-Dichlorpropen".

4) ****Allylendichlorid*** $CHCl{:}CCl.CH_3$ (*S. 160*). Dasselbe (?) 1,2-Dichlorpropen(1) entsteht beim Erhitzen von 2,3,3-trichlorbuttersaurem Natrium (SZENIC, TAGGESELL, *B.* **28,** 2667). — Kp: 84—86°. — *Bezüglich der Verbindung von Krämer und Pinner s. Nr. 6.*
S. 160, Z. 29 v. o. statt: „2,3-Dichlorpropylen" lies: „1,2-Dichlorpropen(1)".

5) ****1,1-Dichlortrimethylen*** $CCl_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}$ (*S. 160*). Brechungsindices: BRÜHL, *B.* **25,** 1954. Moleculare Verbrennungswärme: 426,0 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **28,** 135, 573).

6) ***1,1-Dichlorpropen(1)*** $CH_3.CH{:}CCl_2$. *B.* Beim Kochen von Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Kalilauge oder von trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser (JUDSON, *B.* **3,** 789). Bei der Destillation von 2,2,3-trichlorbuttersaurem Natrium (VALENTIN, *B.* **28,** 2663). Aus 50 g Essigsäuretrichlorisopropylester $CH_3COOCH(CH_3)(CCl_3)$, 30 g Zinkspähnen und 75 g 70%igem Alkohol unter Kühlung (FAWORSKY, JOCITSCH, *Ж.* **30,** 998; *C.* **1899** I, 778). *Ist identisch mit dem aus Butyrchloral und Kalilauge entstehenden Allylendichlorid von Krämer und Pinner* (*A.* **158,** 47), *siehe Hptw. S. 160, sub 4.* — Kp: 76,5°. D^0_0: 1,2030. $D^{19,5}_0$: 1,1764. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° Allylen.

* **Trichlorpropylen** $C_3H_3Cl_3$ (*S. 160*).

1) * ***α-Trichlorpropylen*** $CH_3.CCl:CCl_2$ (?) (*S. 160*). *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 5 g festem KOH in die Lösung von 15 g 2,2,3,3-Tetrachlorpropan in wenig absolutem Alkohol (Szenic, Taggesell, *B.* **28**, 2668). Man kocht schliesslich einige Zeit. — Kp: 116—117°.

Hexachlorpropylen $C_3Cl_6 = CCl_2:CCl.CCl_3$. *B.* Durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. 20%iger alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung von Heptachlorpropan und ½-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (Fritsch, *A.* **297**, 314). — Himbeerartig riechendes Oel. Kp_{50}: 122—123°. Kp: 209—210°. D^{20}_4: 1,7652. n_D^{20}: 1,5091. Giebt durch Einwirkung von Natriumäthylat-Lösung Orthotrichlorakrylsäureester.

3. *Derivate der Butylene C_4H_8 (*S. 161*).

* **Chlorbutylene** C_4H_7Cl. 2) * ***2-Methyl-1-Chlorpropen, Isocrotylchlorid*** $(CH_3)_2C:CHCl$ (*S. 161*). *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Acetonchloroform in Weingeist (Jocitsch, *Ж.* **30**, 921; *C.* **1899** I, 606).

4) ***1-Chlorbuten(2), Crotylchlorid*** $CH_3.CH:CH.CH_2Cl$. *B.* Aus Crotylalkohol und conc. Salzsäure (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 228). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 77°. D^0: 0,9491.

5) ***Chlorcyclobutan*** $CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>CHCl$. *B.* Aus Cyclobutanol und PCl_5 (Perkin, *Soc.* **65**, 964). — Flüssig. Kp: 85°.

Dichlorisobutylen, 2-Methyl-1,1-Dichlorpropen $C_4H_6Cl_2 = CCl_2:C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Acetonchloroform in Weingeist (Jocitsch, *Ж.* **30**, 921; *C.* **1899** I, 606). Aus 37 g Essigsäureacetonchloroformester $CCl_3.C(CH_3)_2O.CO.CH_3$, 15 g Zinkspähnen und 40 g 90%igem Alkohol unter Kühlung (85% Ausbeute) (Faworsky, Jocitsch, *Ж.* **30**, 998; *C.* **1899** I, 778). — Kp: 107,5—108,5°. D^0_0: 1,1697. D^{20}_0: 1,1449.

4. *Derivate der Amylene C_5H_{10} (*S. 161—162*).

* **Chloramylen** C_5H_9Cl (*S. 161*).

S. 161, Z. 19 v. u. statt: „4-Chlor-4-Penten" lies: „2-Chlorpenten(1)".

S. 161, Z. 16 v. u. statt: „3-Methyl-1-Chlor-1-Butylen" lies: „2-Methyl-4-Chlorbuten(3)".

3) * ***2-Methyl-3-Chlorbuten(2), Trimethylchloräthylen*** $(CH_3)_2C:CCl.CH_3$ (*S. 161*). Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf siedendes 2-Methylbutanol(2) (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 381).

S. 161, Z. 11 v. u. statt: „3-Methyl-2-Chlor-2-Buten, Methylisopropylchloräthylen $(CH_3)_2.CH:CCl.CH_3$" lies: „2-Methyl-3-Chlorbuten(2), Trimethylchloräthylen $(CH_3)_2C:CCl.CH_3$".

S. 161, Z. 8 v. u. statt: „3-Methyl-2-Chlor-3-Butylen" lies: „2-Methyl-3-Chlorbuten(1)".

S. 161, Z. 4 v. u. statt: „k-Chlor-3-Methyl-3-Butylen" lies: „2-Chloromethylbuten(1)".

* **Trichloramylen** $C_5H_7Cl_3$ (*S. 162*). 2) ***Trichlorcyclopentan*** $CH_2<{CHCl.CHCl \atop CHCl.CH_2}$. *B.* Aus Chlorcyclopenten und Chlor, in der Kälte (Krämer, Spilker, *B.* **29**, 555). — Flüssig. Kp: 195—197°. D^{20}_4: 1,3695. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Wird von Vitriolöl in der Kälte nicht verändert.

Tetrachlorcyclopentan $C_5H_6Cl_4$. *B.* Durch Einleiten von Chlor bei —15° in mit $CHCl_3$ verdünntes Cyclopentadiën (Krämer, Spilker, *B.* **29**, 555). — Flüssig. Kp_{15}: 94°. Kp_{25}: 103°. D^{15}: 1,423. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

5. *Derivate der Hexylene C_6H_{12} (*S. 162*).

* **Chlorhexylen** $C_6H_{11}Cl$. 6) ***4-Chlorhexen(1)*** $C_2H_5.CHCl.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Aethylallylcarbinol und PCl_5 (Fournier, *Bl.* [3] **15**, 402, 886). — Siedet nicht unzersetzt bei 120—123°.

7) ***1-Methyl-1-Chlor-Cyclopentan*** $CH_3.CCl<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und rauchender HCl bei 85°. Bei der Chlorirung von Methylcyclopentan (Markownikow, *Ж.* **31**, 234; *C.* **1899** I, 1212). — Flüssig. Kp_{747}: 122—123° (unter Zersetzung in C_6H_{10} und HCl). Kp_{350}: 97—98° (unzersetzt).

6. *Derivate der Heptylene C_7H_{14} (*S. 162*).

* **Chlorheptylen** $C_7H_{13}Cl$. 3) * ***Chlorönanthylen*** (*S. 162*). *B.* {Aus Oenanthylidenchlorid und alkoholischem KOH (Limpricht, *A.* **103**, 82}; vgl. Welt, *B.* **30**, 1496). Kp.: 148°.

5) ***2-Methyl-3-Chlorhexen(5), Chlorid des Allylisopropylcarbinols*** $(CH_3)_2CH.CHCl.CH_2.CH:CH_2$. Kp: 125—130° (nicht unzersetzt) (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 886).

6) ****Chlorhexahydrotoluol*** *s. Hptw. II, S. 15.*

7) ***Suberylchlorid, Chlorcycloheptan*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHCl$. *B.* Aus Suberylalkohol mit rauchender HCl oder mit PCl_5 (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 370). — Kp: gegen 175°. D^0: 1,0133. $D^{20}{}_0$: 0,9957.

7. *Derivate der Oktylene C_8H_{16} (*S. 162*).

*Chloroktylen $C_8H_{15}Cl$. 2) ***4-Chlor-6-Methylhepten(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHCl.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und PCl_5 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 400). — Kp: 150—155°.

10. *Derivate der Undekylene $C_{11}H_{22}$ (*S. 163*).

*Chlorhendekatylen $C_{11}H_{21}.Cl$. 3) ***Verbindung*** $C_{11}H_{21}Cl$. *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{22}$ des canadischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Kp_{760}: 220—228°. D^{20}: 0,8882. n: 1,4461.

10a. Derivate der Dodekylene $C_{12}H_{24}$.

Chlordodekylen $C_{12}H_{23}Cl$. *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{24}$ des canadischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Kp_{80}: 160—170°. D^{20}: 0,8960. n: 1,4521.

3. *Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (*S. 163—164*).

3. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_4H_6 (*S. 163*).

Pentachlorbutin C_4HCl_5. ***1,1,3,4,4-Pentachlorbutadiën(1,2)*** $CCl_2:C:CCl.CHCl_2$ (?). *B.* Man kocht die Säure $CCl_2:C:CCl.CCl_2.COOH$ mit Wasser und destillirt dann im Dampfstrom (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **26**, 2113). — Oel. Kp_{75-80}: 125°. Sehr beständig.

S. 163, Z. 3 v. u. statt: „Perchlorpropadiën" lies: „Perchlorbutadiën".

4. *Derivate der Pentine C_5H_8 (*S. 164*).

Chlorcyclopenten C_5H_7Cl. *B.* Beim Sättigen unter Kühlung von Cyclopentadiën mit HCl-Gas (KRÄMER, SPILKER, *B.* **29**, 554). — Flüssig. Kp_{40}: 50°. D^{15}: 1,0571. Zersetzt sich rasch. Mit NH_3 entsteht die Base C_5H_9N.

S. 164, Z. 2 v. o. statt: „2,4-Dichlor-1,4-Butadiën" lies: 2,4-Dichlorpentadiën(1,4)".

S. 164, Z. 14 v. o. statt: $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ \cdot \\ CCl_2.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$ *lies:* $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \because \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$.

6a. Derivat der Nonine C_9H_{16}.

Camphenilylchlorid $C_9H_{15}Cl = C_8H_{14}:CHCl$. *B.* Aus Camphenilol und PCl_5 (JAGELKI, *B.* **32**, 1503). — Weisse Masse, äussert flüchtig. Schmelzp.: 50°. Kp_{11}: 73°. Geht durch Abspaltung von HCl in Camphenilen C_9H_{14} über.

7. *Derivate der Dekine $C_{10}H_{18}$ (*S. 164*).

*Chlordekine $C_{10}H_{17}Cl$. ***α-Camphylchlorid.*** *Darst.* Aus α-Camphylamin und NOCl in ätherischer Lösung bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Ж.* **30**, 445; *C.* **1898** II, 888). — Kp: 209—210°.

C. *Bromderivate (*S. 165—188*).

I. *Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (*S. 165—180*).

{Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ entstehen .... beim Behandeln der Bromide $C_nH_{2n+1}Br$ mit Brom, namentlich in Gegenwart von Eisendraht oder auch von $AlBr_3$ u. s. w.} Hierbei geht das neu eintretende Bromatom an das benachbarte Kohlenstoffatom (vgl. V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 161):

$$CH_3.CH_2Br + Br_2 = CH_2Br.CH_2Br + HBr$$
$$CH_3.CHBr.CH_3 + Br_2 = CH_3.CHBr.CH_2Br + HBr.$$

Sie entstehen ferner beim Eintröpfeln von Brom in tertiäre Alkohole (bei 50°) (Ipatjew, *Ж.* **27**, 375):

$$(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3 + Br_2 = (CH_3)_2C(OH).CHBr.CH_3 + HBr = (CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3 + H_2O.$$

Bei weiterer Substitution tritt nie mehr als ein Atom Brom an ein Atom Kohlenstoff. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei glatter Bromirung gerade so viel Bromatome auf als er Kohlenstoffatome enthält (vgl. Herzfelder, *B.* **26**, 2436; **27**, 489).

I. *Derivate des Methans CH_4 (*S. 165—166*).

* **Bromoform** $CHBr_3$ (*S. 166*). *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von KBr in verd. Alkohol (Chem. Fabrik vorm. Schering, D.R.P. 29771, *Frdl.* **I**, 576). — Schmelzp.: 9°. Kp_{751}: 146° (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 241). Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 39, 58. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Entwickelt bei Einwirkung von Kalilauge Kohlenoxyd, aber langsamer als Chloroform (Desgrez, *C. r.* **125**, 780).

* **Tetrabromkohlenstoff** CBr_4 (*S. 166*). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 262). Beim Schütteln von je 1 ccm Aceton, gelöst in 1 L. Wasser + 100 bis 150 ccm Natronlauge, mit 5 ccm Brom (Wallach, *A.* **275**, 149), ebenso aus vielen Ketonsäuren, vgl. auch: Höchster Farbwerke, D.R.P. 76362; *B.* **27** Ref., 930. Entsteht ganz allgemein bei der Einwirkung von concentrirtem NaBrO auf Alkohole, Phenole ($C_6H_5.OH$, Orcin, Naphtol), Zuckerarten, ungesättigte Säuren, Alkaloïde u. s. w. (Collie, *Soc.* **65**, 264).

* **Chlorbrommethan** CH_2ClBr (*S. 166*). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. NH_3 (in absolutem Methylalkohol bei 0° gesättigt) 2 Stunden lang im Rohr auf 60—70° entstehen: $(CH_2)_6N_4.HBr$, NH_4Cl und NH_4Br.

Chlortribrommethan $CClBr_3$. *B.* Aus $CHCl_3$ und Brom bei 225—275° (Besson, *B.* **25** Ref., 188) — Blätter. Schmelzp.: 55°. Kp: 160°. D^{15}: 2,71.

* **Dichlordibrommethan** CCl_2Br_2 (*S. 166*). Feine Nadeln. Schmelzp.: 22°. Kp: 135°. D^{25}: 2,42 (Besson, *B.* **25** Ref., 188).

* **Trichlorbrommethan** CCl_3Br (*S. 166*). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei −21° (Besson, *B.* **25** Ref., 188)

Fluorchlorbrommethan CHClBrFl. *B.* Durch Erwärmen von $CHClBr_2$ mit $SbFl_3$ und Brom auf 60° (Swarts, *B.* **26** Ref., 782). — Bleibt bei −65° flüssig. Kp: 38°. D^{16}: 1,9058.

2 *Derivate des Aethans C_2H_6 (*S. 166—170*).

* **Aethylbromid** C_2H_5Br (*S. 166*). *Darst.* Aus Aethylalkohol und PBr_3 unter Kühlung (Sachs, *Ж.* **31**, 43; *C.* **1899** I, 1066). Reinigung: Lässt sich von beigemengtem Aether durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure befreien (Riedel, D.R.P. 52982; *Frdl.* **II**, 551). — Schmelzp.: —125,5° (Schneider, *Ph. Ch.* **22**, 233); —116° (Ladenburg, Krügel, *B.* **32**, 1821). Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Durch Bromirung in Gegenwart von $AlBr_3$ entsteht nur Aethylenbromid (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 498). — Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei niederer Temperatur unter einigen Atmosphären Druck (Villard, *A. ch.* [7] **11**, 388).

* **Dibromäthan** $C_2H_4Br_2$. 1) * ***Aethylenbromid*** $CH_2Br.CH_2Br$ (*S. 167*). *B.* Aus Chloräthan mit Brom und Eisendraht bei 100° (V. Meyer, Petrenko, *B.* **25**, 3307). — *Darst.* Ein Gemenge von 220 g Bromäthan und 260 g Brom wird mit 90 g einer Lösung von 1 Thl. $AlBr_3$ in 2 Thln. Brom versetzt und auf 65—70° erhitzt (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 497). — Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Kryoskopisches Verhalten in Anilin und Dimethylanilinlösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 37, 57. Dielektricitätsconstante: Jahn, Möller, *Ph. Ch.* **13**, 386. Giebt beim Erhitzen mit $AlBr_3$ auf 100—110° Acetylen (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 184), bei Einwirkung von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ Hexachloräthan (Mouneyrat, *Bl.* [3] **17**, 800), bei weiterer Bromirung in Gegenwart von $AlBr_3$ Acetylentetrabromid (M.).

2) * ***Aethylidenbromid*** $CH_3.CHBr_2$ (*S. 167*). Kp: 107—108° (V. Meyer, Müller, *J. pr.* [2] **46**, 168). Beim Kochen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,1,2-Tribromäthan.

* **Bromäthylenbromid, 1,1,2-Tribromäthan** $C_2H_3Br_3 = CH_2Br.CHBr_2$ (*S. 168*). Liefert bei der Einwirkung von Natriumalkoholat nicht zwei Verbindungen $C_2H_2Br_2$, sondern nur eine — nämlich unsymmetrisches Dibromäthylen (GRAY, *Soc.* **71**, 1024).

* **Dibromäthylendibromid** $C_2H_2Br_4$ (*S. 168*). 2) * ***Acetylentetrabromid*** $CHBr_2.CHBr_2$ (*S. 168*). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Aethylenbromid in Gegenwart von $AlBr_3$ bei 105—110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 498). — Kp_{15}: 124—126°; Kp_{54}: 151° (CROSSLEY, *P. Ch. S.* Nr. 201). Bei der Reduction, besonders mit amalgamirten Aluminiumspähnen, entsteht sehr glatt Acetylendibromid (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 245). Liefert bei Einwirkung von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ Hexachloräthan (M., *Bl.* [3] **17**, 799), bei Einwirkung von $AlBr_3$ und Brom Hexabromäthan (M., *Bl.* [3] **19**, 177; E., N.). Einwirkung von Anilin, Dimethylanilin, alkoholischem NH_3 führt zum Tribromäthylen $CHBr:CBr_2$.

* **Pentabromäthan** $C_2HBr_5 = CHBr_2.CBr_3$ (*S. 169*). *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Tribromäthylen (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 254). — Schmelzp.: 53°. Einwirkung von Chlor bei 200—205° liefert Monochlortribromäthylen, Einwirkung von Antimonpentachlorid Hexachloräthan.

* **Hexabromäthan** $C_2Br_6 = CBr_3.CBr_3$ (*S. 169*). *B.* Beim Erwärmen von Acetylentetrabromid mit Brom und Aluminiumspähnen (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 249). — *Darst.* Durch Erhitzen von Acetylentetrabromid (173 g) mit $AlBr_3$ (ca. 20 g) auf 90°, allmähliches Zufügen von Brom (160 g) und Erhitzen auf 105—110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 177). — Schmelzp.: 210—215° (unter Abspaltung von Brom) (BILTZ, *B.* **30**, 1209).

Fluortribromäthan $C_2H_2Br_3Fl = CHBr_2.CHFlBr$. *B.* Bei der Einwirkung von $SbFl_3Br_2$ auf symmetrisches Tetrabromäthan (neben anderen Producten) (SWARTS, *R.* **17**, 232). — Kp_{760}: 178°. D: 2,67369. n: 1,56383.

Fluortetrabromäthan C_2HBr_4Fl. *B.* Aus Fluordibromäthylen durch Bromaddition (SWARTS, *R.* **17**, 235). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 103,5°. Kp_{760}: 204° (unter theilweiser Dissociation). Giebt bei der Einwirkung von $SbFl_3$ und Brom Difluortribromäthan und in geringer Menge Trifluordibromäthan (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099).

Fluorpentabromäthan $C_2Br_5Fl = CBr_3.CBr_2Fl$. *B.* Aus Fluortribromäthylen durch Bromaddition (SWARTS, *R.* **17**, 236). — Weisse Blättchen oder Prismen. Beginnt bei 120° zu sublimiren. Schmelzp.: 176° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform.

Difluordibromäthan $C_2H_2Br_2Fl_2$. *B.* Bei der Einwirkung von $SbFl_3$ und Brom auf symmetrisches Tetrabromäthan (neben anderen Producten) (SWARTS, *R.* **17**, 233). — Kp_{760}: 107,5°. D^{20}: 2,31204. n^{20}: 1,46223.

Difluortribromäthan $C_2HBr_3Fl_2 = CBr_2Fl.CHBrFl$. *B.* Als Hauptproduct beim Erhitzen (130°; 30 Stunden) von 200 g Tetrabromfluoräthan $CBr_3.CHBrFl$ mit 34 g $SbFl_3$ und 20 g Br (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099). Neben anderen Fluorbromderivaten des Aethans beim Erhitzen von Difluordibromäthan mit Brom in Gegenwart von Jod auf 180° (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Farblose Flüssigkeit; am Licht sich etwas gelb färbend; Geruch angenehm. Kp: 146°. $D^{17,5}$: 2,60772. D^{20}: 2,60277. Unlöslich in Wasser. $n^{17,5}$: 1,50787. Trübt sich an feuchter Luft; nicht verbrennbar; greift Glas nicht an. Giebt mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Difluorbromäthylen, mit Natriumalkoholat Difluordibromäthylen.

Difluortetrabromäthan $CBr_4Fl_2 = CBr_2Fl.CBr_2Fl$. *B.* Aus Difluordibromäthylen mittels Brom in Chloroform (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099). — Weisse, krystallinische, sehr flüchtige Masse. Geruch sehr stark campherartig. Schmelzp.: 62,5°. Kp_{758}: 186,5°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigsäure; bleibt leicht im überschmolzenen Zustande.

Trifluordibromäthan $C_2HBr_2Fl_3 = CBrFl_2.CHBrFl$. *B.* Durch Einwirkung von $SbFl_3$ auf Fluortetrabromäthan und Brom bei etwa 130°. Durch Erhitzen von Difluordibromäthan mit Brom in Gegenwart von Jod (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099; **1899** II, 281). — Farblose, ziemlich flüchtige Flüssigkeit, am Licht unverändert. Geruch ähnlich dem Kohlenstofftetrachlorid. Kp_{760}: 76,5°. D^{14}: 2,25405. n_D^{14}: 1,41447. Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung entsteht Trifluoräthylen.

Trifluortribromäthan $C_2Br_3Fl_3 = CFlBr_2.CBrFl_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Trifluorbromäthylen in Chloroform tropfenweise mit Brom (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 117°. D^7: 2,56656. n: 1,4666. Zersetzt sich bei etwa 330°.

* **Chlorbromäthane** C_2H_4ClBr. 2) * ***Aethylidenchlorobromid*** $CH_3.CHClBr$ (*S. 169*). Schmelzp.: 16,6° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157).

S. 169, Z. 10 v. u. statt: „$C_2H_2ClBr_2$" *lies:* „$C_2H_2ClBr_3$".

* **1-Chlor-1,1,2,2-Tetrabromäthan** $C_2HClBr_4 = CHBr_2.CBr_2Cl$ (*S. 169.*) *B.* Entsteht neben β-Dichlortribromäthan bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Tribromäthylen (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Kp_{30}: 150°.

* **Monochlorpentabromäthan** C_2ClBr_5 (*S. 170*). *B.* Beim Uebergiessen von Chlortribromäthylen mit Brom (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 250).

* **Dichlordibromäthan** $C_2H_2Cl_2Br_2$. 3) ****1,2-Dichlor-1,2-Dibromäthan*** $CHClBr.CHClBr$ (*S. 170*). *B.* Beim Erhitzen von Acetylentetrachlorid mit Brom und $AlCl_3$ auf 105° (in kleiner Menge) (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 500). — Kp_{70}: 140°. Kp_{760}: 194—195°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

β-Dichlortribromäthan $C_2HCl_2Br_3 = CBr_2Cl.CHBrCl$(?). *B.* Man lässt Tribromäthylen mit dem gleichen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff und 1 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid 24 Stunden stehen (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{35}: 133°. Erstarrt bei −5°. $D^{21,5}$: 2,6263. $n^{15,5}$: 1,5989.

* **1,1-Dichlor-1,2,2,2-Tetrabromäthan** $C_2Cl_2Br_4 = CCl_2Br.CBr_3$(?) (*S. 170*). *B.* Aus CCl_2Br_2 (Schmelzp.: +1 — 2°, Kp: 170°) und Brom an der Sonne (BESSON, *Bl.* [3] **11**, 920). — Schmelzp.: 194—195°.

Dichlortetrabromäthan $C_2Cl_2Br_4 = CBr_2Cl.CBr_2Cl$(?). *B.* Man lässt β-Dibromdichloräthylen in Chloroformlösung mit Brom im Sonnenlicht stehen (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Grosse Krystalle, löslich in Chloroform und Benzol; schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 191° (schon bei 140° Bromentwickelung).

Trichlortribromäthan $C_2Cl_3Br_3 = CCl_2Br.CClBr_2$. *B.* Aus $CCl_2{:}CClBr$ und Brom bei 100° an der Sonne (BESSON, *Bl.* [3] **11**, 920). Beim Erhitzen von 188 g Acetylentetrachlorid mit 320 g Brom und 25 g $AlCl_3$ auf 105° (neben etwas Dibromdichloräthan) (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 501). — Campherartig riechende Krystalle, verlieren bei 200° Brom, verflüchtigen sich bei 235° (M.). Sublimirt in Prismen. Schmelzp: 178—180° (unter Zersetzung). D^{18}: 2,44 (B.).

* **Tetrachlordibromkohlenstoff** $C_2Cl_4Br_2$. 1) ****1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-Dibromäthan*** $CCl_2Br.CCl_2Br$ (*S. 170*). *B.* 202,5 g Pentachloräthan werden mit 10 g $AlCl_3$ gemischt, auf 70° erhitzt und mit Brom versetzt (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 180).

3. * Derivate des Propans C_3H_8 (*S. 170—174*).

* **Propylbromid** C_3H_7Br. 1) ****1-Brompropan*** $CH_3.CH_2.CH_2Br$ (*S. 170*). D^{15}: 1,3640. $D^{65,5}$: 1,3012. Magnetisches Drehungsvermögen: 6,89 bei 10,7° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 274. Ueber die Umwandlung in Dibrom-, Tribrom- und Tetrabrom-Propane mittels Brom und $AlBr_3$ vgl. MOUNEYRAT, *C. r.* **127**, 273.

* **Dibrompropan** $C_3H_6Br_2$. 1) ****1,2-Dibrompropan*** $CH_3.CHBr.CH_2Br$ (*S. 171*). *B.* Aus Propylchlorid oder Isopropylchlorid mit Brom und Eisendraht bei 100° (HERZFELDER, *B.* **26**, 1260). — *Darst.* Man lässt unter langsamem Erwärmen auf 45—50° eine Lösung von 50 g wasserfreiem $AlBr_3$ in 100 g trocknem Brom langsam zu einer Mischung von 246 g 1-Brompropan und 220 g Brom zufliessen und erhält bei dieser Temperatur, bis die Bromdämpfe verschwunden sind (MOUNEYRAT, *C. r.* **127**, 274). — D^{20}_4: 1,93326. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 626, 646.

2) ****1,3-Dibrompropan, Trimethylenbromid*** $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ (*S. 171*). Reinigung: Zur Befreiung von Propylenbromid behandelt man fractionirt mit Zinkstaub in Alkohol; das Propylenbromid wird hierbei viel leichter angegriffen, als das Trimethylenbromid (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **59**, 303). — Kp_{755}: 165,25°. D^0_0: 2,017. $D^{17,5}_0$: 1,987 (G.). Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 626, 646. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 273; **14**, 189. Reines Trimethylenbromid giebt (entgegen den Angaben von WOLKOW und MENSCHUTKIN, *Ж.* **30**, 559; *B.* **31**, 3070) nach GUSTAVSON (*C. r.* **128**, 437) beim Zersetzen mit Zinkstaub und Alkohol reines propylenfreies Trimethylen.

* **Tribrompropan** $C_3H_5Br_3$ (*S. 172*). 1) ****1,1,2-Tribrompropan*** $CHBr_2.CHBr.CH_3$ (*S. 172*). *B.* Durch Einwirkung von in Brom gelöstem $AlBr_3$ auf 1,2-Dibrompropan bei 20—25°, neben etwas 1,2,3-Tribrom- und 1,1,2,3-Tetrabrom-Propan (MOUNEYRAT, *C. r.* **127**, 274). — Kp_{20}: 100—103°. Kp_{760}: 200—201° unter Abspaltung von etwas HBr.

3) ****1,2,3-Tribrompropan*** $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ (*S. 172*). *B.* In kleiner Menge bei der Einwirkung von in Brom gelöstem $AlBr_3$ auf 1,2-Dibrompropan neben viel 1,1,2-Tribrompropan und etwas 1,1,2,3-Tetrabrompropan (MOUNEYRAT, *C. r.* **127**, 274). — Kp_{30}: 115—120°. Kp_{760}: 218—222°. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol (von 80%) entweicht Propylen (LESPIEAU, *Bl.* [3] **7**, 260) neben etwas Allylbromid (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **46**, 159).

*Tetrabrompropan $C_3H_4Br_4$ (*S. 172*). 2) ***1,2,2,3-Tetrabrompropan*** $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$ (*S. 172*). *Darst.* Durch Addition von Brom an α-Epidibromhydrin oder an Allen (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 252; vgl. auch Reboul, *A. Spl.* **1**, 232). — Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit. Schmelzp.: 10—11°. Kp_{80}: 169—170°. D_0: 2,739.

3) ****Tetrabromglycid*** (*S. 172*). Identisch mit 1,2,2,3-Tetrabrompropan (siehe den vorangehenden Absatz) (vgl. Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 252).

6) ***1,1,2,3-Tetrabrompropan*** $CH_2Br.CHBr.CHBr_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ auf 1,2,3- oder auf 1,1,2-Tribrompropan (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 807). Aus β-Epidibromhydrin und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 253). — *Darst.* Durch Erhitzen auf 50° von 1,1,2- oder 1,2,3-Tribrompropan mit in trocknem Brom gelöstem $AlBr_3$ (Mouneyrat, *C. r.* **127**, 276). — Erstarrt nicht bei —70°. Kp_{80}: 179—180°. D^0: 2,76 (L.). Kp_{17}: 138—140° (M.). Liefert beim Weiterbromiren ein 1,1,2,3,3-Pentabrompropan.

*Pentabrompropan $C_3H_3Br_5$ (*S. 172*). 3) ***1,2,2,3,3-Pentabrompropan*** $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$ (*S. 172*). *B.* Aus Tribrompropen $CHBr:CBr.CH_2Br$ und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 265). — Kp_{20}: 166—168°.

4) ***1,1,2,3,3-Pentabrompropan*** $CHBr_2.CHBr.CHBr_2$. *B.* Durch Einwirkung von in Brom gelöstem $AlBr_3$ auf 1,1,2,3-Tetrabrompropan (Mouneyrat, *C. r.* **127**, 276; *Bl.* [3] **19**, 809). — Kp_{17}: 165—175°.

Fluordibrompropan $C_3H_5Br_2Fl = CH_2Br.CHBr.CH_2Fl$. *B.* Aus Allylfluorid und Brom (Meslans, *A. ch.* [7] **1**, 385). — Flüssig. Kp: 158—159° D^{18}: 2,09.

*Chlorbrompropan C_3H_6ClBr (*S. 172*). 1) ***Trimethylenchlorobromid*** $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ (*S. 172*). Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht Aethyl-3-Chlorpropyläther (Perkin, *B.* **27**, 216).

*Chlordibrompropan $C_3H_5ClBr_2$ (*S. 173*). 4) ***Chlordibromhydrin*** $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$ (*S. 173*). Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub entstehen Propylen und Allylchlorid (Gustavson, *J. pr.* [2] **46**, 157).

4. *Derivate der Butane C_4H_{10} (*S. 174—176*).

*Butylbromid C_4H_9Br (*S. 174*). 3) ***Tertiäres Butylbromid*** $(CH_3)_3CBr$ (*S. 174*). Beim Erwärmen mit Brom und Eisen entsteht fast ausschliesslich 1,2-Dibrom-Methylpropan.

4) ***Secundäres Butylbromid, 2-Brombutan*** $CH_3.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Butanol(2) und HBr (V. Meyer, Müller, *J. pr.* [2] **46**, 183). — Oel. Kp: 90—93°. Beim Erwärmen mit Brom und Eisen entsteht 2,3-Dibrombutan.

*Dibrombutan $C_4H_8Br_2$ (*S. 174*). 1) ***1,2-Dibrombutan*** $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (*S. 174*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlorbutan mit Brom und Eisendraht auf 100° (Herzfelder, *B.* **26**, 1260). — *Darst.* Man stellt ein Gemisch von 1-Brombutan, $^1/_3$ Vol. Brom und Wasser an die Sonne (Reboul, [3] **7**, 125). — Mit alkoholischem Kali entstehen $C_2H_5.CBr:CH_2$ und $C_2H_5.C:CH$.

2) ***1,4-Dibrombutan*** $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$ (*S. 174*). D^0: 1,8466. $D^{15,5}_0$: 1,8188 (Demjanow, *Ж.* **24**, 354).

4) ***2,3-Dibrombutan*** $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$ (*S. 174*). *B.* Beim Erwärmen von 1- oder 2-Brombutan mit Brom und Eisendraht (V. Meyer, Müller, *J. pr.* [2] **46**, 180). — Wird von Natrium sehr schwierig angegriffen. Zerfällt mit Zinkstaub und Alkohol in HBr und Pseudobutylen (Otto, Mühle, *J. pr.* [2] **51**, 519).

5) ***1,2-Dibrom-2-Methylpropan*** $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$ (*S. 174*). *B.* Beim Erwärmen von 1- oder 2-Brom-Methylpropan mit Brom und Eisendraht (V. Meyer, Müller, *J. pr.* [2] **46**, 184). Aus $(CH_3)_2C:CHBr$ und conc. HBr (Reboul, *Bl.* [3] **7**, 126). Beim Erhitzen von Isobutylchlorid oder Tertiärbutylchlorid mit Brom und Eisendraht auf 100° (Herzfelder, *B.* **26**, 1260). — Kp: 149,6°. D^0_4: 1,7675. Ausdehnung $= 1 + 0{,}00095566.t + 0{,}0_630753.t^2 + 0{,}0_8500821.t^3$ (Thorpe, Jones, *Soc.* **63**, 288). Wird von Natrium nur äusserst schwierig angegriffen. Zerfällt mit Zinkstaub und Alkohol (oder Essigsäure) in HBr und Isobutylen (Otto, Mühle, *J. pr.* [2] **51**, 519).

7. ***1,3-Dibrombutan*** $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2:CH.CH_2.CH_2(OH)$ oder $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$ und rauchender HBr (Demjanow, *Ж.* **24**, 351). Aus Cyclobutanol und rauchender HBr (Perkin, *Soc.* **65**, 962). — Flüssig. Kp: 174—175°. Kp_{20}: 71—72° (D., *B.* **28**, 22). D^0: 1,829. $D^{18,5}$: 1,807. Liefert mit Zinkstaub und Alkohol Methylcyclopropan C_4H_8.

*Tribrombutan $C_4H_7Br_3$ (*S. 174*). 1) ***1,2,2-Tribrombutan** $CH_3.CH_2.CBr_2.CH_2Br$ (*S. 174*). *B.* Aus $C_2H_5.CBr:CH_2$ (Reboul, *Bl.* [3] 7, 126) und Brom. — Kp: 214—218° (nicht unzersetzt).

3) ***1,1,2-Tribrom-2-Methylpropan** $(CH_3)_2CBr.CHBr_2$ (*S. 175*). *B.* {Aus Isocrotylbromid $(CH_3)_2C:CHBr$ und Brom (Norton, Williams, *Am.* **9**, 89}; (Ariff, *A.* **280** 261). — Kp_{57}: 121—124° (Massot, *B.* **27**, 1227). Kp: 205—206°. $D^{20}{}_4$: 2,0169 (A.).

5) **1,2,3-Tribrombutan** $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus 1-Brombuten(2) und Brom in Chloroform (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 239). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{21}: 113—114°. D^0: 2,2195.

*Tetrabrombutan $C_4H_6Br_4$ (*S. 175*). 2) ***α-Tetrabromid, 1,2,3,4-Tetrabrombutan** $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$ (*S. 175*). *B.* Aus Butadiën(1,3) und Brom (Demjanow, *Ж.* **24**, 349).

6) **1,2,2,3-Tetrabrombutan** $CH_3.CHBr.CBr_2.CH_2Br$. *B.* Aus Butadiën(1,2) und Brom (Norton, Noyes, *Am.* **10**, 430). — Bleibt bei —17° flüssig.

S. 175, Z. 10 v. u. statt: „Hexabrompropan" lies: „Hexabrombutan".

1-Chlor-2,3-Dibrombutan $C_4H_7ClBr_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.Cl$. *B.* Aus 1-Chlorbuten(2) und Brom in Chloroform (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 231). — Flüssig. Kp_{15}: 93—94° D^0: 1,9478.

2,3-Dichlor-1-Brombutan $C_4H_7Cl_2Br = CH_3CHCl.CHCl.CH_2Br$. *B.* Aus 1-Brombuten(2) und Chlor in Chloroform (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 238). — Flüssig. Kp_{21}: 87—88°. D^0: 1,6302.

5. *Derivate der Pentane C_5H_{12} (*S. 176—177*).

*Amylbromid $C_5H_{11}Br$ (*S. 176*). 1) ***Normales, 1-Brompentan** $CH_3.(CH_2)_3.CH_2Br$ (*S. 176*). Dielektricitätsconstante: Jahn, Möller, *Ph. Ch.* **13**, 386.

3) ***4-Brom-2-Methylbutan, Isoamylbromid** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2Br$ (*S. 176*). *B.* Beim Erhitzen von Isoamylchlorid mit Brom und Eisendraht auf 100° (Herzfelder, *B.* **26**, 1261). — Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1.

8) **1-Brom-2,2-Dimethylpropan** $(CH_3)_3C.CH_2Br$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und HBr (Tissier, *A. ch.* [6] **29**, 361). — Flüssig. Kp: 108—109° (unter Zersetzung). D^0: 1,2253. Liefert mit alkoholischem Kali Trimethyläthylen.

*Dibrompentan $C_5H_{10}Br_2$ (*S. 176*). 1) ***1,5-Dibrompentan** $CH_2Br.(CH_2)_3.CH_2Br$ (*S. 176*). Kp: 208—214° (i. D.). D^0: 1,724. $D^{16,5}{}_0$: 1,7017 (Demjanow, *Ж.* **25**, 674).

4) ***1,4-Dibrompentan, Methyltetramethylenbromid** $CH_2Br.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$ (*S. 176*). Liefert mit primären Aminen Pyrrolidine, mit aromatischen Aminen, deren o-Stelle substituirt ist, Derivate des 1,4-Diaminopentans und mit secundären Aminen quaternäre Ammoniumbromide $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \vdots \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix}$ >NR_2Br (Scholtz, Friemelt, *B.* **32**, 848).

6) ***2,3-Dibrom-2-Methylbutan, Trimethylaethylenbromid** $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$ (*S. 177*). *B.* Durch allmähliches Eintragen bei 50° von 189 g Brom in 100 g Dimethyläthylcarbinol (Ipatjew, *Ж.* **27**, 357). Bei allmählichem Eintragen von 10 g Brom in 45 g 2-Methylbuten(2), verdünnt mit dem halben Vol. Aether (Michailenko, *Ж.* **27**, 56). — Flüssig. Kp_{10}: 58—60°. Kp_{16}: 64—66°. D^0: 1,7005. D^{25}: 1,5729. Liefert beim Erhitzen mit Wasser und PbO Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O$. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht $(CH_3)_2C:CBr.CH_3$. Giebt durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trimethyläthylen (Ipatjew, *Ж.* **30**, 292; *C.* **1898** II, 472).

8) **3,4-Dibrom-2-Methylbutan, Isopropyläthylenbromid** $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Isopropyläthylen und Brom (Ipatjew, *Ж.* **30**, 292; *C.* **1898** II, 472). — Kp_{10}: 64—66°. $D^0{}_0$: 1,7162 (J.). Kp_{20}: 74—76° (Braun, *M.* **17**, 218). Giebt mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Isopropyläthylen.

9) **β-Dimethyltrimethylendibromid, 2,4-Dibrom-2-Methylbutan** $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln unter Kühlung von Eisessig-Bromwasserstoffsäure (mit 73% HBr) in 25 g Isopren (Ipatjew, *J. pr.* [2] **55**, 2, 8). Aus 2-Methylbutadiën(2,3) und Eisessig-HBr (I., *J. pr.* [2] **59**, 522). — Flüssig. Kp_{16}: 74—75°. D^0: 1,6969. Alkoholisches Kali spaltet in HBr und 2-Methylbutadiën(1,3); daneben entsteht gem. Dimethylallyl-Aethyläther. Giebt durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trimethyläthylen (I., *Ж.* **30**, 292; *C.* **1898** II, 472).

10) **1,2-Dibrom-2-Methylbutan** $CH_3.CBr(CH_2Br).CH_2.CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$ (s. d.) durch Eintröpfeln von Brom in Dimethyl-

äthylcarbinol bei 50° (IPATJEW, Ж. 27, 357). Aus 2-Methylbuten(1) und Brom in ätherischer Lösung (WASSILIEW, Ж. 30, 993; C. 1899 I, 775). — Kp: 172—174°. D⁰: 1,6921. D²¹: 1,6638. Liefert beim Erhitzen mit H_2O und PbO Methyläthylacetaldehyd.

11) ***1,3-Dibrom-2,2-Dimethylpropan, Pentaglykolbromid*** $(CH_3)_2C(CH_2Br)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Pentaglykol (6 Mol.) und PBr_3 (etwas mehr als 5 Mol.) (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] 58, 458). — Kp: 185—190°. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und 70%igem Alkohol in 1,1-Dimethyltrimethylen über.

*Tetrabrompentan $C_5H_8Br_4$ (*S. 177*). 1) ****Isoprentetrabromid, 2-Methyl-1,2,3,4-Tetrabrombutan*** $CH_2Br.CBr(CH_3).CHBr.CH_2Br$ (*S. 177 u. 133*). *B.* Durch Bromiren von Isopren oder Isoprendibromid (TILDEN, *J.* 1882, 405; MOKIEWSKY, Ж. 30, 885; *C.* 1899 I, 590). — Beständige, dicke, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp: 155—160°.

2) ***Pentaerythrittetrabromhydrin, 1,2¹,2¹,3-Tetrabrom-2,2-Dimethylpropan*** $C(CH_2Br)_4$. *B.* Entsteht neben Pentaerythrittribromhydrin beim Erhitzen von 3 g Pentaerythrit mit 24 g PBr_3 erst 4 Stunden lang auf 100°, dann noch einige Zeit auf 150° (RAVE, TOLLENS, *A.* 276, 61). — *Darst.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° und dann 20-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Thl. Pentaerythrit mit 4 Thln. Brom (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 98). — Blättchen. Schmelzp.: 154—156°. Unlöslich in Eisessig, etwas löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Vinyltrimethylen.

3) ***Bromid*** $C_5H_8Br_4$. *B.* Aus C_5H_8 (erhalten beim Erhitzen von salzsaurem 1,5-Diaminopentan mit $AgNO_2$) und Brom (DEMJANOW, Ж. 25, 668). — Sechsseitige Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°.

*Chlordibrompentan $C_5H_9ClBr_2$ (*S. 177*). 2) ***3-Chlor-2,3-Dibrom-2-Methylbutan*** $(CH_3)_2CBr.CClBr.CH_3$. *B.* Aus $(CH_3)_2C:CCl.CH_3$ und Brom (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 382). — Flüssig. Kp: 215—217° (nicht unzersetzt). Kp_{15}: 95°. D^{15}_4: 1,8153. n = 1,535 bei 19°.

6. *Derivate der Hexane C_6H_{14} (*S. 177—179*).

*Hexylbromid $C_6H_{13}Br$ (*S. 177*). 4) ***3-Brom-2,2-Dimethylbutan*** $(CH_3)_3C.CHBr.CH_3$. *B.* Durch Sättigen von Pinakolinalkohol bei 0° mit HBr-Gas (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 467). — Krystalle. Schmelzp.: 24—25°. Kp: 132° (nicht unzersetzt). Beim Kochen mit festem Kali entstehen $(CH_3)_3C.CH:CH_2$ und $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$. Mit NH_3 entsteht nur $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$.

*Dibromhexan $C_6H_{12}Br_2$ (*S. 177*). 1) ****2,3-Dibromhexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$ (*S. 177*). Kp_{12}: 78° (WELT, *B.* 30, 1494). Giebt, mit dem gleichen Gewicht alkoholischen KOH 12—15 Stunden gekocht oder 5—6 Stunden auf 70° erhitzt, ein Gemisch von Butylacetylen und Monobromhexylen (W.). Zerfällt mit Zinkstaub und Alkohol, wie auch beim Erwärmen mit Natrium, in HBr und Hexylen (OTTO, MÜHLE, *J. pr.* [2] 51, 519).

2) ****2,5-Dibromhexan*** $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$ (*S. 178*). *B.* Aus Methylbutallylcarbinol durch Einwirkung von HBr (SCHRAMM, *B.* 30, 637). — Giebt beim Erwärmen mit alkoholischem KOH Hexadiën(2,4).

3) ****2,3-Dibrom-2-Methylpentan, Dimethyl-Aethyl-Aethylenbromid*** $(CH_3)_2CBr.CHBr.C_2H_5$ (*S. 178*). *B.* Entsteht, neben $C_3H_7.CBr(CH_3)_2$, $CBr(CH_3)(CH_2Br).C_3H_7$ und Tribromhexan, beim Erwärmen, anfangs auf 50—55°, später auf 35—40°, von 100 g Dimethylpropylcarbinol mit 162 g Brom (IPATJEW, Ж. 27, 368). — Kp_{16-17}: 82—84°. D⁰: 1,6196. D^{20}_0: 1,5838. Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf 140° entsteht Aethylisopropylketon.

4) ****1,5-Dibromhexan*** $CH_3.CHBr.(CH_2)_3.CH_2Br$ (*S. 178*). *B.* Aus dem 1,5-Diphenoxylhexan mit HBr (SOLONINA, Ж. 30, 606; *C.* 1899 I, 25). — Kp_{20-25}: 120—122°.

5) ****2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutan*** $(CH_3)_2CBr.CBr(CH_3)_2$ (*S. 178*). *B.* Aus wasserfreiem Pinakon mit PBr_3 (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 444) oder HBr (bei 0° gesättigt) (THIELE, *B.* 27, 455). — Lange, tetragonale Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 192° (WHEELER, *Am.* 20, 150). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht neben anderen Verbindungen (vgl. KONDAKOW, *J. pr.* [2] 59, 293) Tetramethyläthylen. Beim Erhitzen mit K_2CO_3 und Wasser auf 100° entstehen Pinakon und Pinakolin; ebenso wirkt Silberoxyd und Wasser. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Tetramethyläthylen, Dihexylen und Dimethylisopropylcarbinolacetat (KONDAKOW, *J. pr.* [2] 54, 432). Wird von Brom leicht angegriffen und liefert 1,2,3,4-Tetrabrom-2,3-Dimethylbutan (W.).

6) ***3,4-Dibrom-2,2-Dimethylbutan, Pseudobutyläthylenbromid** $(CH_3)_3C.CHBr.CH_2Br$ (*S. 178*). *B.* Aus Pseudobutyläthylen und Brom (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 472). — Bleibt bei —23° flüssig. Siedet selbst im Vacuum nicht unzersetzt.

8) ***1,6-Dibromhexan*** $CH_2Br.(CH_2)_4.CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von Hexamethylendiphenyläther $C_6H_{12}(O.C_6H_5)_2$ mit conc. HBr auf 150—160° (SOLONINA, *B.* **26**, 2988; *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). Beim Erhitzen von Hexandiol(1,6)-Diäthyläther (dargestellt durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Aethyl-3-Chlorpropyläther mit Natrium) mit rauchender HBr auf 150° (PERKIN, *Soc.* **65**, 597). — Kp: 239—241° (unter geringer Zersetzung) (S.). Kp_{20}: 135—137° (P.). Natrium erzeugt Cyclohexan.

9) ***1,2-Dibrom-2-Methylpentan*** $CH_2Br.CBr(CH_3).C_3H_7$. *B.* Entsteht neben $C_6H_{13}Br$ u. s. w. aus Dimethylpropylcarbinol und Brom (IPATJEW, *Ж.* **27**, 369). — Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf 140° entsteht Methylpropylacetaldehyd.

10) ***2,4-Dibrom-2-Methylpentan*** $(CH_3)_2CBr.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 174 g Eisessig-HBr (mit 75 g HBr) in 28 g 2-Methylpentadiën(2,3) (IPATJEW, *Ж.* **27**, 400). — Flüssig. Kp_{13-14}: 78—79°. D^0: 1,5878.

11) ***1,3-Dibrom-3-Methylpentan*** $C_2H_5.CBr(CH_3).CH_2.CH_2Br$. *B.* Durch Addition von HBr in essigsaurer Lösung an 3-Methylpentadiën(1,2) oder an Aethyldivinyl $C_2H_5.C(:CH_2).CH:CH_2$ (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 532). — Kp_{16}: 94—96°. Mit alkoholischem Natron entsteht Aethyldivinyl und gem. Methyläthylallyl-Aethyläther.

12) ***3,3-Dibrom-2,2-Dimethylbutan*** $(CH_3)_3C.CBr_2.CH_3$. *B.* Aus Pinakolin und PBr_5 (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 450). — Sehr flüchtige Krystalle. Schmelzp.: 187° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Beim Erhitzen mit Wasser und $CaCO_3$ auf 100° entsteht Pinakolin.

* **Tribromhexan** $C_6H_{11}Br_3$ (*S. 178*)

S. 178, Z. 22 v. o. statt: „$C_6H_{11}Br_8$" lies: „$C_6H_{11}Br_3$".

Ein Tribromhexan entsteht neben $C_6H_{13}Br$ und $C_6H_{10}Br_2$ aus Dimethylpropylcarbinol und Brom (IPATJEW, *Ж.* **27**, 369). — Kp_{16}: 125—135°. D^0: 1,9972.

* **Tetrabromhexan** $C_6H_{10}Br_4$ (*S. 178*).

*S. 178, Z. 25 v. o. statt: „Griner, thèse" lies: „Griner, A. ch. [6] **26**, 336".*

2) ***1,2,5,6-Tetrabromhexan** $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (*S. 178*). {Nach SABANEJEW (*Ж.* **17** [2] 35) und GRINER} (*A. ch.* [6] **26**, 326) {lässt sich das rohe Diallyltetrabromid durch Krystallisiren aus Aether oder $CHCl_3$ in} orthorhombische, bei 64—65° und bei 53—54° {schmelzende Krystalle trennen.} — *Das *flüssige Tetrabromid von Ciamician und Anderlini ist ein Gemenge* (KRASSUSKY, *Ж.* **25**, 621; *B.* **27** Ref., 199).

3) ***2,3,4,5-Tetrabromhexan** $CH_3.(CHBr)_4.CH_3$ (*S. 178*). a) α-Derivat. *B.* Aus Hexadiën(2,4) und Brom (SCHRAMM, *B.* **30**, 638). — Weisse, schwach campherartig riechende Nädelchen aus Alkohol und Aether. Schmelzp.: 180,5—181°.

*S. 178, Z. 16 v. u. statt: „Griner" lies: „Griner, A. ch. [6] **26**, 341".*

4) ***Diisopropenyltetrabromid** $CH_3.CBr(CH_2Br).CBr(CH_2Br).CH_3$ (*S. 178*). *B.* Aus Diisopropenyl und Brom in der Wärme (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 490). Aus Tetramethyläthylenbromid $(CH_3)_2CBr.CBr(CH_3)_2$ und Brom in Gegenwart oder Abwesenheit von Eisen (WHEELER, *Am.* **20**, 150). — Nadeln und körnige, derbe Prismen. Schmelzp.: 139—140° (W.). Schmelzp.: 137—138° (C.).

9) ***1,2,3,4-Tetrabromhexan*** $C_2H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *B.* Entsteht neben einer isomeren flüssigen Verbindung aus Hexadiën(1,3) und Brom (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 403). — Prismen. Schmelzp.: 91—92°.

7. *Derivate der Heptane C_7H_{16} (*S. 179*).

* Heptylbromid $C_7H_{15}Br$ (*S. 179*). 1) ***Normalheptylbromid** $CH_3.(CH_2)_5.CH_2Br$ (*S. 179*). *B.* Durch Bromirung von Normalheptan aus amerikanischem Petroleum (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 921). — Kp_{70}: 93°. D^0_4: 1,1577. Giebt beim 25-stdg. Kochen mit dem gleichen Gewicht in Alkohol gelösten Kalis hauptsächlich Aethylheptyläther (WELT, *B.* **30**, 1494).

4) ***Isoheptylbromid.*** *B.* Durch Bromirung von Isoheptan aus amerikanischem Petroleum (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 921). — Kp_{70}: 83—84°. D^0_4: 1,1667.

* Heptylenbromid $C_7H_{14}Br_2$ (*S. 179*). 4) ***1,2-Dibromheptan*** $CH_3(CH_2)_4.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Hepten(1) und Brom (WELT, *B.* **30**, 1495). — Kp_{15}: 105—107°. Giebt beim längeren Erhitzen mit KOH und wenig Alkohol auf 70° Heptyliden und Monobromheptylen in ungefähr äquivalenten Mengen.

5) ***1,7-Dibromheptan, Heptamethylenbromid*** $CH_2Br.(CH_2)_5.CH_2Br$. *B.* Aus Heptamethylendiphenyläther und HBr im zugeschmolzenen Rohr bei 160—170° (SOLONINA,

Ж. **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Kp: 254—256° (unter leichter Zersetzung). Kp_{20-25}: 147—149°.

6) ***2,3-Dibrom-3-Aethylpentan*** $CH_3.CHBr.CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben $C_7H_{15}Br$ und $C_7H_{13}Br_3$ beim Erwärmen von 44 g Triäthylcarbinol mit 62 g Brom auf 40—45° (IPATJEW, *Ж.* **27**, 373). — Flüssig. Kp_{20}: 106—109°. D^0: 1,5899. D^{19}: 1,5671.

7) ***1,3-Dibrom-3-Aethylpentan*** $CH_2Br.CH_2.CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Anlagerung von HBr (in 45 % iger essigsaurer Lösung) an 3-Aethylpentadiën(1,2) (neben $CH_2Br.CH:C(C_2H_5)_2$) (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 528). — Kp_{16}: 109—110°. D^0_0: 1,5799. Mit alkoholischem Kali entsteht 3-Aethylpentadiën(1,2) und gem. Diäthylallyl-Aethyläther.

Heptabromheptan $C_7H_9Br_7 = CH_2Br.(CHBr)_5.CH_2Br$. *B.* Aus 1-Bromheptan mit überschüssigem Brom und Eisendraht (HERZFELDER, *B.* **26**, 2437).

8. *Derivate der Oktane C_8H_{18} (*S. 179—180*).

*Oktylbromid $C_8H_{17}Br$ (*S. 179*). 1) ****Normaloktylbromid*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_2Br$ (*S. 179*). — Kp: 200,3—202,3° (i. D.). D^{13}: 1,1178. $D^{92,1}$: 1,0732. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,03 bei 13° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237).

3) ***Isodibutylenhydrobromid, 2,4,4-Trimethyl-2-Brompentan*** $(CH_3)_3C.CH_2.CHBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Isodibutylen und HBr (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 791). — Flüssig. Kp_{18}: 62°. D^0: 1,0634. D^{18}: 1,0471.

*Dibromoktan $C_8H_{16}Br_2$ (*S. 179*). 5) ***1,8-Dibromoktan, Oktomethylenbromid*** $BrCH_2.(CH_2)_6.CH_2Br$. *B.* Aus Oktomethylendiphenyläther und HBr (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Schmelzp.: 15—16°. Kp_{20-25}: 150—161°. Kp: 270—272° (leichte Zersetzung).

6) ***Diisobutylendibromid.*** *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Brom in Diisobutylen (MICHAILENKO, *Ж.* **27**, 59). — Kp_{10} zwischen 80° und 130° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen mit PbO und Wasser auf 145° in den Aldehyd $(CH_3)_3C.CH_2.CH(CH_3).CHO$ und ein Keton.

7) ***Diisocrotylbromid, 2,5-Dibrom-2,5-Dimethylhexan*** $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisocrotyl durch Einwirkung von HBr (POGORŽELSKY, *Ж.* **30**, 977; *C.* **1899** I, 773). — Blättchen vom Schmelzp.: 68,5—69°; löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die Verbindung ist unbeständiger als das entsprechende Chlorid und verwandelt sich allmählich in eine dunkle Flüssigkeit von stechendem Geruch.

*Tetrabromoktan $C_8H_{14}Br_4$ (*S. 180*). 2) ***2-Methyl-4,5,6,7-Tetrabromheptan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus 2-Methylheptadiën(4,6) und Brom (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 401). — Bleibt bei —15° flüssig.

Oktobromoktan $C_8H_{10}Br_8 = CH_2Br.(CHBr)_6.CH_2Br$. *B.* Aus 1-Bromoktan mit überschüssigem Brom und Eisendraht (HERZFELDER, *B.* **26**, 2437).

9. *Derivate der Nonane C_9H_{20} (*S. 180*).

*Dibromnonan $C_9H_{18}Br_2$ (*S. 180*). 2) ***1,9-Dibromnonan, Nonomethylenbromid*** $CH_2Br.(CH_2)_7.CH_2Br$. *B.* Aus Nonomethylendiphenyläther und HBr (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Kp_{20-25}: 171—173°. Kp: 285—288° (unter HBr-Abspaltung).

Tetrabromnonan $C_9H_{16}Br_4$. ***1,2,3,4-Tetrabrom-2,6-Dimethylheptan*** $CH_2Br.CBr(CH_3).CHBr.CHBr.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2,6-Dimethyl-Heptadiën(1,3), gelöst in CCl_4, und Brom (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2724). — Oel.

10. *Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$ (*S. 180*).

Monobromdekan $C_{10}H_{21}Br$. Diisoamylenhydrobromid. *B.* Wie das entsprechende Hydrochlorid (s. S. 37) (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **54**, 459). — Flüssig. Kp_{18}: 99—101°. D^0: 1,0420. D^{18}_{18}: 1,0071.

Dibromdekan $C_{10}H_{20}Br_2$. 3) * ***Normal(?)-Dekylendibromid*** *s. Hptw. I, S. 123.*

11. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{24}$ (*S. 180*).

Undekylendibromid, 1,2-Dibromundekan $C_{11}H_{22}Br_2 = CH_3.(CH_2)_8.CHBr.CH_2Br$. Kp_{18}: 161° (JEFFREYS, *Am.* **22**, 40).

14. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{32}$ (*S. 180*).

Pentadekylbromid, 1-Brompentadekan $C_{15}H_{31}Br = CH_3.(CH_2)_{13}.CH_2Br$. *B.* Aus

dem entsprechenden Alkohol und conc. HBr bei 120° (PANICS, *M.* **15**, 12). — Schmelzp.: 14—15°.

15. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$ (*S. 180*).

* **Cetenbromid** $C_{16}H_{32}Br_2 = C_{14}H_{29}.CHBr.CH_2Br$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Tetradekylacetylen und Bromhexadekylen (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2245).

2. *Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*S. 181—187*).

1. *Derivate des Aethylens C_2H_4 (*S. 181—183*).

* **Bromäthylen** $C_2H_3Br = CH_2:CHBr$ (*S. 181*). n_D = 1,44622 (CARRARA, *G.* **23** II, 4). $KMnO_4$ oxydirt zu Aethanolal (HÖSSLE, *J. pr.* [2] **49**, 404).

* **Dibromäthylen** $C_2H_2Br_2$. 1) ****1,1-Dibromäthen*** $CH_2:CBr_2$ (*S. 181*). *B.* Entsteht als einziges Product bei der Reaction von 1,1,2-Tribromäthan mit Natriumäthylat (GRAY, *Soc.* **71**, 1023). — Kp: 91—92°.

S. 181, Z. 18 v. u. statt: „A. ***122***" *lies: „A.* ***119***".

2) ****1,2-Dibromäthen*** CHBr:CHBr = $\begin{matrix} H.C.Br \\ \cdot\cdot \\ Br.C.H \end{matrix}$ (GRAY, *Soc.* **71**, 1023) (*S. 182*). *B.* Bei der Vereinigung von Acetylen mit Brom, der Reduction von Acetylentetrabromid und der Addition von HBr zu Bromacetylen entsteht immer dasselbe s-Dibromäthylen, nie eine stereoisomere Verbindung (GRAY). — *Darst.* Durch Reduction von Acetylentetrabromid mit amalgamirten Al-Spähnen (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 247). Ein auf 4—5° abgekühltes Gemisch von 300 g Acetylentetrabromid mit 150 g absolutem Alkohol wird allmählich mit 100 g Zinkstaub versetzt (Ausbeute: 69 % der Theorie) (MOUREU, *Bl.* [3] **21**, 99). — Kp: 110—112°. Liefert bei der Oxydation mit Ozon Tetrabromäthan $CBr_3.CH_2.Br$, Dibromessigsäure, Dibromacetaldehyd und wenig Bromacetylbromid (SWARTS, *C.* **1899** I, 589).

* **Tribromäthylen** $C_2HBr_3 = CHBr:CBr_2$ (*S. 182*). *B.* Durch Einwirkung von Anilin, Dimethylanilin oder alkoholischem NH_3 auf Acetylentetrabromid (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 250). — *Darst.* In eine alkoholische Lösung von Acetylentetrabromid leitet man gut getrocknetes NH_3-Gas; unter gelinder Selbsterwärmung fallen Flocken von NH_4Br aus, nach deren Absetzen man die Flüssigkeit filtrirt und das Dibromid mittels Wassers ausfällt (E., N.). — Reagirt mit Brom unter Bildung von Pentabromäthan, mit Chlor liefert es Monochlortribromäthylen; wird durch Zink und Eisessig zu Acetylen reducirt; warme conc. H_2SO_4 erzeugt Pentabromäthan, Salpetrigsäureanhydrid Mononitrobromäthylen.

* **Perbromäthylen, Tetrabromäthylen** $C_2Br_4 = CBr_2:CBr_2$ (*S. 182*). *B.* Als einziges Product beim vorsichtigen Zusatz von Brom zu Acetylensilber, das unter Wasser suspendirt ist (NEF, *A.* **298**, 334). — Schmelzp.: 56°. Kp_{15}: 100°. Liefert bei der Oxydation mit Ozon Tribromacetylbromid (SWARTS, **1899** I, 588). Giebt beim Erhitzen mit Natriumäthylat ein Gemisch von Bromessigester und Dibromvinyläther.

Fluorbromäthylen $C_2H_2BrFl = CHBr:CHFl$. *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Fluortribromäthan oder auf Difluordibromäthan (SWARTS, *R.* **17**, 235). — Kp: 36,5°. $D^{16,5}$: 1,6939. n: 1,41765.

Fluordibromäthylen C_2HBr_2Fl. *B.* Aus Fluortribromäthan mittels alkoholischen Kalis oder aus Difluordibromäthan mittels Natriumäthylates (SWARTS, *R.* **17**, 234). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{748}: 90,3°. $D^{17,5}$: 2,29082. n^{71}: 1,49529. Bildet mit Alkohol eine bei 74,5° siedende Verbindung. Geht durch Sauerstoffaufnahme in Dibromessigsäurefluorid über.

Fluortribromäthylen $C_2Br_3Fl = CBrFl:CBr_2$. *B.* Aus Fluortetrabromäthan mittels alkoholischen Kalis (SWARTS, *R.* **17**, 235). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 147,2°. D^{15}: 2,6699. Liefert bei der Oxydation mit Sauerstoff Pentabromfluoräthan, Dibromfluoracetylfluorid und Tribromacetylfluorid (SWARTS, *C.* **1899** I, 588).

Difluorbromäthylen $C_2HBrFl_2 = CBrFl:CHFl$. *B.* Aus Tribromdifluoräthan in alkoholischer Lösung durch Behandeln mit Zinkstaub in einer Kältemischung (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099). — Farblose Flüssigkeit; am Licht beständig; sehr beweglich; ausserordentlich flüchtig. D^0: 1,84337. n^0: 1,3846. Verbindet sich sehr energisch mit Brom unter Regeneration von Tribromdifluoräthan.

Difluordibromäthylen $C_2Br_2Fl_2 = CBrFl:CBrFl$. *B.* Aus Tribromdifluoräthan mittels Natriumalkoholats (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099). — Farblose Flüssigkeit; am Licht

unverändert: Geruch unangenehm. Kp_{771}: 70,5°. D^{20}: 2,31212. n^{20}: 1,45345. Verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff unter starker Wärmeentwickelung zu dem Fluorür des Dibromfluoracetyls (vgl. auch SWARTS, *C.* **1899** I, 588), mit Brom zu Tetrabromdifluoräthan; polymerisirt sich nicht.

Trifluorbromäthylen $C_2BrFl_3 = CFl_2:CBrFl$. *B.* Aus Trifluordibromäthan durch Einwirkung von Natriumäthylat oder besser durch Einwirkung eines Gemisches von Kalium-Acetat und -Carbonat auf die alkoholische Lösung (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Farbloses Gas, oxydirt sich energisch an der Luft und ruft dabei leicht Explosionserscheinungen hervor. Kp: —2,5°. D^{-18}: 1,89. Unlöslich in Wasser und H_2SO_4, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Seine alkoholische Lösung hält sich in einer N- bezw. CO_2-Atmosphäre.

S. 183, Z. 12 v. o. statt: „A. ***218***" *lies: „A.* ***216***".

* **Chlortribromäthylen** $C_2ClBr_3 = CClBr:CBr_2$ (*S. 183*). *B.* Durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Tribromäthylen. Durch Einwirkung von Chlor auf Pentabromäthan bei 200—205° (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 250). Entsteht beim Kochen von β-Dichlortribromäthan mit alkoholischem Kali neben Dichlordibromäthylen (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 35°. Kp: 202° (S.). Liefert mit Chlor Monochlorpentabromäthan.

Dichlorbromäthylen C_2HCl_2Br. *B.* β-Dichlortribromäthan wird mit Zinkstaub und Alkohol reducirt (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Flüssigkeit, die bei —20° nicht erstarrt. Kp: 112—113°. $D^{17,5}$: 1,8764. n^{16}: 1,5190. Liefert durch Addition von Brom wieder β-Dichlortribromäthan.

* **1,1-Dichlor-2,2-Dibromäthylen(?)** $C_2Cl_2Br_2 = CCl_2:CBr_2$(?) (*S. 183*). *B.* Beim Erhitzen von $CCl_2:CCl_2$ mit $AlBr_3$ auf 100° bei Luftabschluss (BESSON, *Bl.* [3] **11**, 920). — Schmelzp.: 1—2°. Kp: 169—171°. D^{15}: 2,35. Ozon erzeugt $COCl_2$ und $C_2Cl_2Br_4$.

1,2-Dichlor-1,2-Dibromäthylen $C_2Cl_2Br_2 = CClBr:CClBr$. *B.* Man kocht 5 Thle. β-Dichlortribromäthan mit der Lösung von 1 Thl. Kaliumhydrat in Alkohol eine Stunde und fällt mit Wasser (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Erstarrt unter 0°. Kp_{765}: 172°. $D^{17,5}$: 2,3753. n^{16}: 1,5800. Liefert bei der Oxydation mit Ozon wahrscheinlich Chlordibromacetylchlorid.

Trichlorbromäthylen $C_2Cl_3Br = CCl_2:CClBr$. *B.* Entsteht neben $C_2Cl_2Br_2$ beim Erhitzen von $CCl_2:CCl_2$ mit $AlBr_3$ auf 100° in einer Wasserstoffatmosphäre (BESSON, *Bl.* [3] **11**, 919). — Bleibt bei —13° flüssig. Kp: 145—148°. D^{15}: 2,05.

2. * Derivate des Propylens C_3H_6 (*S. 183—185*).

* **Monobrompropylen** C_3H_5Br. (*S. 183*). 1) * ***3-Brompropen, Allylbromid*** $CH_2:CH.CH_2Br$ (*S. 183*). *Darst.* Man sättigt Allylalkohol bei 0° mit Bromwasserstoff und kocht dann einige Stunden lang (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 11). — Beim Kochen mit Benzol und Zinkstaub entstehen Normalpropylbenzol und Diphenylpropan, beim Kochen mit Toluol und Zinkstaub o-Methylpropylbenzol und Ditolylpropan. Geschwindigkeit der Umsetzung mit primären aliphatischen Aminen: MENSCHUTKIN, *B.* **30**, 2775.

2) * ***2-Brompropen, 2- oder β-Brompropylen*** $CH_2:CBr.CH_3$ (*S. 183*). *B.* Aus 1,2-Dibrompropan mit Phenolnatrium in 25%iger alkoholischer Lösung als Nebenproduct (SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Wird von $KMnO_4$ zu Propanonol oxydirt (HÖSSLE, *J. pr.* [2] **49**, 405).

3) * ***1-Brompropen, Iso-α-Brompropylen*** $CHBr:CH.CH_3 = \begin{matrix} CH_3.C.H \\ \cdot\cdot \\ H.C.Br \end{matrix}$ (*S. 183*).

B. Aus 1,2-Dibrompropan mit Phenolnatrium in 25%iger alkoholischer Lösung (SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — n_D:1,45536 (CARRARA, *G.* [2] **23**, 5).

S. 184, Z. 15 v. o. statt: „3-Brompropylen $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ \cdot\cdot \\ H.C.Br \end{matrix}$ *lies: „1-Brompropen* $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ \cdot\cdot \\ H.C.Br \end{matrix}$.

* **Dibrompropylen** $C_3H_4Br_2$ (*S. 184*). 1) * ***2,3-Dibrompropen, α-Epidibromhydrin*** $CH_2:CBr.CH_2Br$ (*S. 184*). *B.* {Aus Tribromhydrin und festem Kali} (vgl. auch LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 234).

2) * ***1,3-Dibrompropen, β-Epidibromhydrin*** $CHBr:CH_2.CH_2Br$ (*S. 184*). Schmelzp.: —52°. Kp_{760}: 155—156°. D^0: 2,097 (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 236). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol entsteht hauptsächlich Propylen.

4) ***1,1-Dibrompropen*** $CH_3.CH:CBr_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2,2,3-tribrombuttersaurem Natrium (VALENTIN, *B.* **28**, 2664). — Kp: 125—126°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Allylen.

* Tribrompropylen $C_3H_3Br_3$ (*S. 184*). 1) * ***Propargyltribromid*** CHBr:CBr. CH_2Br (*S. 184*). *B.* Bei Einwirkung von KOH auf Allentetrabromid (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 259). — Die Augen stark reizende Flüssigkeit. Kp_{10}: 89—90°. Kp_{20}: 110—112°. D_0: 2,510. Bei Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol entsteht Allylen (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 629). Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft.

Dasselbe (?) Tribrompropylen entsteht bei der Destillation von $CHBr_2$.CHBr.$CHBr_2$ über festem Kali (LESPIEAU, *Bl.* [3] **7**, 260. — Kp_{20}: 109—112°. Flüssig. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol von 80% entweicht Propin.

3. * Derivate der Butylene C_4H_8 (*S. 185*).

* Brombutylen C_4H_7Br (*S. 185*). 1) * ***2-Brombuten(2)*** CH_3.CH:CBr.CH_3 (*S. 185*). *B.* Aus 2,3-Dibrombutan und Phenolnatrium als Hauptproduct (SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Oxydation: HÖSSLE, *J. pr.* [2] **49**, 405.

a) cis-Verbindung, Bromwasserstoffcrotonylen $\begin{matrix} CH_3.C.Br \\ \cdot\cdot \\ CH_3.C.H \end{matrix}$. *B.* Entsteht aus Dimethylacetylen durch rauchende Bromwasserstoffsäure (J. WISLICENUS, SCHMIDT, *C.* **1897** II, 260). — Kp: 83,5—84,5°. D^{26}_4: 1,3152. Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **29**, 2906. Spaltet, frisch dargestellt, leicht Bromwasserstoff wieder durch alkoholisches Kali ab. Lagert sich durch Spuren von HBr im Licht zum geringen Theil in Monobrompseudobutylen um (W., S.).

b) trans-Verbindung, Monobrompseudobutylen $\begin{matrix} CH_3.C.Br \\ \cdot\cdot \\ H.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Pseudobutylendibromür durch Aetzkali (J. WISLICENUS, SCHMIDT, *C.* **1897** II, 260). — Kp: 92° bis 93°. D^{26}_4: 1,3206. Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **29**, 2906. Spaltet, frisch dargestellt, nur schwierig HBr durch alkoholisches Kali bei Temperaturen bis 100° ab; erleidet aber beim Stehen im Licht durch Spuren von HBr (der sich bei der Destillation stets bildet) grösstentheils Umlagerung in Bromwasserstoffcrotonylen, dabei fällt der Siedepunkt auf 85—92° und die Zersetzbarkeit nimmt stark zu. Bei 140—150° liefert es mit alkoholischem Kali glatt Dimethylacetylen mit ca. 1,5% Aethylacetylen.

2) * ***α-Brom-α-Aethyläthylen, 2-Brom-Buten(1)*** CH_2:CBr.CH_2.CH_3 (*S. 185*). {*B.* Aus C_2H_5.CHBr.CH_2Br und alkoholischem Kali (REBOUL,} *Bl.* [3] **7**, 125). — D^{21}: 1,282. Verbindet sich mit conc. HBr bei 100° zu C_2H_5.CHBr.CH_2Br und wenig C_2H_5.CBr_2.CH_3 (?) (Kp: 154—160°).

3) * ***1-Brom-2-Methylpropen, Isocrotylbromid*** $(CH_3)_2$C:CHBr (*S. 185*). *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von αβ-dibromisovaleriansaurem Natrium (MASSOT, *B.* **27**, 1226; ARIFF, *A.* **280**, 260). Aus 1,2-Dibrom-2-Methylpropan und Phenolnatrium (SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Kp: 98—99°. D^{23}_4: 1,320 (M.). Kp: 89—92° (S.). D^0: 1,3544. $D^{16,5}$: 1,3254 (POGORŽELSKY, *Ж.* **30**, 979; *C.* **1899** I, 773). Verbindet sich leicht mit HBr zu $(CH_3)_2$CBr.CH_2Br. Liefert durch Einwirkung von Natrium Diisocrotyl.

4) ***1-Brombuten(2), Crotylbromid*** CH_3.CH:CH.CH_2Br. *B.* Aus Buten(2)-ol(1) durch PBr_3 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 233). — Flüssig. Kp: 102—103°. D^0: 1,3119. Durch Einwirkung von Zinkstaub entsteht Oktadiën(2,6), durch Erhitzen mit Kaliumformiat Butadiën (1,3).

5) ***Bromcyclobutan*** $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>$CHBr. *B.* Aus Cyclobutanol und rauchender HBr (PERKIN, *Soc.* **65**, 961). — Flüssig. Kp: 104°.

* Dibrombutylen $C_4H_6Br_2$ (*S. 185*). 3) ***3,4-Dibrom-Buten(1)*** CH_2Br.CHBr.CH: CH_2. *B.* Aus Butadiën(1,3), gelöst in $CHCl_3$, und Brom bei —21° (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 218). — Flüssig. Kp_{20}: 74—75°. Wandelt sich bei 100° rasch in zwei isomere Dibrombutene um: Die α-Form schmilzt bei 53—54° und siedet bei 92—93° unter 15 mm. Die β-Form ist flüssig (Kp_{20}: 70°) und entsteht in kleinerer Menge als die α-Form.

* Hexabrombutylen $C_4H_2Br_6$ (*S. 185*). 2) * ***Diacetylenylhexabromid, 1,2,3,3-4,4-Hexabrombuten(1)*** CBr_2H.CBr_2.CBr:CHBr? *Ist der von Sabanjew als Hexabromtetramethylen beschriebene Körper.* *B.* Entsteht nicht beim Einleiten von reinem Acetylen in Brom, dagegen besonders reichlich, wenn man das aus Acetylenkupfer, welches vorher mit Kupferchlorid behandelt ist, entwickelte Gas in Brom leitet; vermuthlich verdankt es seine Entstehung dem Diacetylenyl, dessen Cu-Verbindung durch Oxydation des Acetylenkupfers gebildet ist (NOYES, TUCKER, *Am.* **19**, 123). — Farblose, rhombische (BARTON), durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 183,5° (corr.). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes.

4. *Derivate der Amylene C_5H_{10} (*S. 185—186*).

*Bromamylen C_5H_9Br (*S. 185*). 7) ***Brom-Trimethyläthylen, 3-Brom-2-Methylbuten(2)*** $(CH_3)_2C:CBr.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $(CH_3)_2CBr.CHBr$ CH_3 in siedende, alkoholische Kalilauge (IPATJEW, *Ж.* **27**, 360). — Kp: 118°. D^0: 1,3073. $D^{17,7}$: 1,3063. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in HBr, 2-Methylbutadiën(2,3) und $C_2H_5.C(CH_3):CH(OC_2H_5)$.

8) ***1-Brom-2-Methylbuten(1)*** $CH_3.CH_2.C(CH_3):CHBr$. *B.* Aus 1,2-Dibrom-2-Methylbutan mit alkoholischem Kali (WASSILIEW, *Ж.* **30**, 993; *C.* **1899** I, 775). — $Kp_{767,7}$: 117—118°. D^0: 1,2668. D^{20}: 1,2423 (WA.).

9) ***Bromcyclopentan*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CHBr\\ \vdots \quad \vdots\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von mit HBr gesättigtem Cyclopentanol (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 324). — Flüssig. Kp: 136—138°. D^4: 1,3720 (WI., H.).

*Dibromamylen $C_5H_8Br_2$ (*S. 185*). 4) ***Vinyltrimethylendibromid*** $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}>CH.CHBr.CH_2Br$ oder $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots \quad \vdots\\ CH_2.CBr.CH_2Br\end{matrix}$ (?). *B.* Aus Vinyltrimethylen (s. S. 26) und Brom (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **54**, 99). Beim Erhitzen des Glykols $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}>CH.CH(OH).CH_2(OH)$ mit HBr (G.). — Kp: 185—190° (unter Zersetzung). Kp_{50}: 105—108°. Wird durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 135—140° während 6 Stunden hauptsächlich in Ketopentamethylen verwandelt (GUSTAVSON, BURATOW, *J. pr.* [2] **56**, 93).

5) ***1,2-Dibromcyclopentan*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CHBr\\ \vdots \quad \vdots\\ CH_2.CHBr\end{matrix}$. *B.* Aus Cyclopentan und Brom, beide gelöst in CS_2 (GÄRTNER, *A.* **275**, 332). — Oel. Kp_{45}: 105—105,5°.

6) ***Isoprendibromid*** $CH_3.C(:CH_2).CHBr.CH_2Br$ oder $CH_3.CBr(CH_2Br).CH:CH_2$ oder $CH_3.C(CH_2Br):CH.CH_2Br$ (?). *Darst.* Rohisopren, in Aether gelöst, wird unter Kühlung mit Brom behandelt bis zur Einführung von 2 Atomen Brom, wobei keine HBr-Entwickelung eintritt. Man trennt durch Fractioniren im Vacuum vom gleichzeitig entstehenden Trimethyläthylenbromid (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 885; *C.* **1899** I, 590). — Unbeständige, stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 90—94°.

Tetrabromcyclopentan $C_5H_6Br_4$. *B.* Aus (1 Mol.) Cyclopentadiën und (4 Atomen) Brom (KRÄMER, SPILKER, *B.* **29**, 556). Aus Dibromcyclopenten und (2 Atomen) Brom (KR., SP.). — Flüssig. Im Vacuum unzersetzt destillirbar. D^{15}_4: 2,5224. Wird von Brom bei 50° nicht verändert.

5. *Derivate der Hexylene C_6H_{12} (*S. 186*).

*Bromhexylen $C_6H_{11}Br$ (*S. 186*). 1) ****Monobromhexylen aus β-Hexylenbromid.*** Giebt bei 14-stdg. Erhitzen mit KOH und wenig Alkohol auf 110° Methylpropylacetylen (WELT, *B.* **30**, 1494).

3) ***3-Brom-2-Methylpenten(2)*** $(CH_3)_2C:CBr.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben wenig $\begin{matrix}CH_3\\ CHBr\end{matrix}>C.CH_2.CH_2.CH_3$ beim Eintröpfeln des Hexylenbromids, welches aus Dimethylpropylmethan durch Einwirkung von Brom entsteht, in siedende, alkoholische Kalilauge (von 33%) (IPATJEW, *Ж.* **27**, 371; *J. pr.* [2] **53**, 282). — Flüssig. Kp: 138—141°. D^0: 1,2491. $D^{18,5}$: 1,2268.

4) ***3- (oder 4-) Brom-2-Methylpenten(3)*** $(CH_3)_2CH.CH:CBr.CH_3 = (CH_3)_2CH.CBr:CH.CH_3$ (?). *B.* Aus 14 g 2-Methylpentin(3) und 155 g Eisessig-Bromwasserstoffsäure (enthaltend 47% HBr) unter Kühlung (IPATJEW, *Ж.* **27**, 405). — Flüssig. Kp: 128—131°. D^0: 1,227.

S. 186, Z. 17 v. o. statt: „1,2,3,4-Tetrabrom-5-Penten" lies: „1,2,3,4-Tetrabrom-Hexen(5)".
*S. 186, Z. 20 v. o. statt: „Griner, thèse S. 78" lies: „Griner, A. ch. [6] **26**, 382".*

6. *Derivate der Heptylene C_7H_{14} (*S. 186*).

*Bromheptylen $C_7H_{13}Br$ (*S. 186*). 4) ***Monobromheptylen.*** *B.* Aus 1,2-Dibrom-Heptan bei Einwirkung von alkoholischem KOH (WELT, *B.* **30**, 1495). — Kp_{95}: 99—101°. Wird von KOH nur sehr schwer angegriffen.

5) ***1-Brom-3-Aethylpenten(2)*** $(C_2H_5)_2C:CH.CH_2Br$. *B.* Durch Anlagerung von HBr (in 45%iger, essigsaurer Lösung) an 3-Aethylpentadiën(1,2) (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**,

528). — Kp_{10}: 50—53°. Kp: 152—154°. D^0_0: 1,2079. Bleibt beim Erhitzen mit 10%iger Pottaschelösung unverändert. Alkoholisches KOH giebt 3-Aethylpentadien(1,2) und einen ungesättigten Aether.

9a. Derivate der Hexadekylene $C_{16}H_{32}$.

Bromhexadekylen $C_{16}H_{31}Br$. *B.* Beim Erwärmen auf 40—50° von Hexadekylenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$ mit stark verdünntem, alkoholischem Kali (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2245). — Oel. Kp_{18}: 198—200°. Beim Destilliren unter vermindertem Druck mit KOH entsteht Tetradekylacetylen $C_{16}H_{30}$.

3. *Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (*S. 187—188*).

1. *Derivat des Acetylens C_2H_2 (*S. 187*).

***Bromacetylen** $C_2HBr = CH:CBr = CHBr:C<$ (NEF, *A.* **298**, 355) (*S. 187*). Kp: ca. —2°. Etwas löslich in Wasser, verdünnter HNO_3. Riecht wie Phosphor; giftig. Die Lösungen phosphoresciren Tage lang, indem durch den Luftsauerstoff langsame Oxydation eintritt (N). Vereinigt sich mit HBr zu symmetrischem Dibromäthylen CHBr: CHBr (GRAY, *Soc.* **71**, 1027).

2. *Derivate der Allylene C_3H_4 (*S. 187*).

1,3-Dibrompropin $C_3H_2Br_2 = CBr:C.CH_2Br$. *B.* Aus Tribrompropen CHBr:CBr. CH_2Br durch Einwirkung von KOH (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 269). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 52—55°. Kp_{30}: 73—74°. D^0: 2,137. Ammoniakalisches Kupferchlorür giebt einen grauen Niederschlag.

4. *Derivate der Pentine C_5H_8 (*S. 187*).

Dibromcyclopenten $C_5H_6Br_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen bei 15—20°, unter Umschütteln, von 2 At.-Gew. Brom, verdünnt mit 2 Thln. Ligroïn, in die Lösung von Cyclopentadiën in 2 Thln. Ligroïn (KRÄMER, SPILKER, *B.* **29**, 555). — Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 45—46°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

S. 187, Z. 4 v. u. statt: „Griner, thèse S. 77" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26****, 381".*

6. Derivate der Heptine C_7H_{12}.

Hydrotropilidenhydrobromid, Bromcyclohepten $C_7H_{11}Br$. *Darst.* Hydrotropiliden wird mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff bis zur Lösung geschüttelt. Die Flüssigkeit wird auf Eis gegossen, das Bromid mit Aether extrahirt und im Vacuum destillirt (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 728). — Farbloses, süsslich riechendes Oel, unbeständig gegen Permanganat.

D. *Jodderivate (*S. 188—200*).

1. *Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (*S. 188—296*).

1. *Derivate des Methans CH_4 (*S. 189—190*).

***Methyljodid** CH_3J (*S. 189*). *Darst.* Man trägt allmählich unter Kühlung gelben Phosphor in ein Gemisch aus 500 g Holzgeist und 200 g Jod ein und fügt später 1000 g Jod hinzu (IPATJEW, *Ж.* **27**, 364).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei niederer Temperatur (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 386). — Reguläre Krystalle, unter Atmosphärendruck bis + 5° beständig.

***Methylenjodid** CH_2J_2 (*S. 189*). *B.* Aus Diazomethan, gelöst in Aether, und Jod (PECHMANN, *B.* **27**, 1889). — $D^{12,2}$: 3,3394. D^{15}: 3,3326. D^{92}: 3,2445. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,68 bei 12,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237). Dispersion: MADAN, *P. Ch. S.* Nr. 193. Löst sehr leicht Phosphor auf (mehr als 1 : 1 bei gewöhnlicher Temperatur). Die hypothetische Verbindung CH_2 konnte aus Methylenjodid weder durch Erhitzung auf 500° noch durch Behandlung mit Silberpulver gewonnen werden; es entstanden C, CH_4, C_2H_4 u. s. w. (SUDBOROUGH, *C.* **1897** II, 180).

***Jodoform** CHJ_3 (*S. 189*). *B.* Bei der Elektrolyse von KJ in verdünntem Alkohol, während CO_2 durch die Flüssigkeit geleitet wird (Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 29771, *Frdl.* **I**, 576). — *Darst.* Durch Elektrolyse einer Lösung von 60 g Jodkalium,

20 g Soda und 80 ccm Alkohol bei 60—65°, unter Einleiten von CO_2: die Kathode ist mit Pergamentpapier zu umhüllen (FÖRSTER, MEVES, *J. pr.* [2] **56**, 354; ELBS, HERZ, *C.* **1897** II, 695). — Hexagonale Tafeln aus Aceton (POPE, *Soc.* **75**, 46.) D^{17}: 4,008 (BEYERINCK, *Ch. Z.* **21**, 853). 1 Thl. löst sich bei 17—18° in 67 Thln. Weingeist (von 90,5%), in 9 Thln. bei Siedehitze (VULPIUS, *B.* **26** Ref., 327). Zersetzung am Licht vgl.: KREMERS, KOCKE, *C.* **1898** II, 1280. Dieselbe geht bei Gegenwart von Silberpulver in alkoholischer oder ätherischer Lösung unter Bildung von Jodsilber und einer nicht näher festgestellten Verbindung quantitativ vor sich (FLEURY, *C.* **1897** II, 613). Jodoform giebt mit conc. Silbernitrat-Lösung CO und AgJ (v. STUBENRAUCH, *C.* **1898** II, 1285). Verhalten gegen $Hg(CN)_2$: LONGI, MAZZOLINO, *G.* **26** I, 274. Vereinigt sich mit Eiweisskörpern zu fast geruchlosen Verbindungen, wenn man die Lösungen der Eiweisskörper mit einer Jodoformlösung bei Gegenwart eines Eiweissfällmittels versetzt und den Niederschlag auf höhere Temperatur (ca. 120° C.) erhitzt (KNOLL & Co., D.R.P. 95 580, *C.* **1898** I, 812).

Quantitative Bestimmung: GRESHOFF, *Fr.* **29**, 209; **32**, 361. Bestimmung in Jodoformgaze: SCHACHERL, *C.* **1897** I, 568.

S. 189, Z. 18 v. u. statt: „A. ch. [2] 22, 72“ lies: „A. ch. [2] 22, 172“.

S. 190, Z. 15 v. o. schalte ein hinter „vorsichtig“ .....„über einer kleinen Flamme“.

S. 190, Z. 15 v. o. schalte ein hinter „scheidet sich“....„wenn der Alkohol vertrieben ist“.

*Jodkohlenstoff CJ_4 (*S. 190*). Zerfällt an der Sonne, schneller durch Erhitzen mit Silber, in Jod und C_2J_4 (s. S. 56).

*Chlorjodmethan CH_2ClJ (*S. 190*). *B.* Aus CH_2Cl_2 und 1 Mol.-Gew. NaJ + Holzgeist (HENRY, *Privatmittheil.*).

Trichlorjodmethan CCl_3J. *B.* Beim Eintragen von AlJ_3 in ein Gemisch aus CCl_4 und CS_2 (BESSON, *Bl.* [3] **9**, 179). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —19°. Siedet gegen 42°, dabei theilweise in Jod und C_2Cl_6 zerfallend. Diese Spaltung wird schon in der Kälte durch Hg bewirkt. D^{17}: 2,36.

2. *Derivate des Aethans C_2H_6 (*S. 190—192*).

***Aethyljodid** C_2H_5J (*S. 190*). *B.* Entsteht neben Jodoform und jodsaurem Natrium bei der Elektrolyse der Lösungen von 20 g propionsaurem Natrium und 20 g KJ in je 20 ccm Wasser (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* **28**, 2436). Entsteht fast quantitativ durch Einwirkung von Aether auf gefrorenen Jodwasserstoff ($[C_2H_5]_2O + 2HJ = 2C_2H_5J + H_2O$) (COTTRELL, ROGERS, *Am.* **21**, 64). — *Darst.*: WALKER, *Soc.* **61**, 718. — Schmelzp. —118° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{756}: 71,9—72° (C., R.). D^{25}: 1,93015 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 439). D^{11}: 1,9574. D^{15}: 1,9492. $n_D^{15,5}$: 1,5133 (C., R.). $D^{64,3}$: 1,8698. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,1 bei 11° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei niederer Temperatur unter Druck (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 388).

S. 190, Z. 18 v. u. statt: „Beilstein“ lies: Rieth, Beilstein“.

*Chlorjodäthan C_2H_4ClJ (*S. 191*). 1) ****1-Chlor-2-Jodäthan*** $CH_2Cl.CH_2J$ (*S. 191*). Schmelzp. —15,6° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157).

3. *Derivate des Propans C_3H_8 (*S. 192—193*).

*Propyljodid C_3H_7J (*S. 192*). 1) ****Normalpropyljodid*** $CH_3.CH_2.CH_2J$ (*S. 192*). Molekulares Brechungsvermögen: 47,0 (EYKMAN, *R.* **12**, 181).

S. 192, Z. 29 v. o. statt: „J. 1853“ lies: „J. 1854“.

*Chlorjodpropan C_3H_6ClJ (*S. 192*). 3) ***1,3-Chlorjodpropan*** $CH_2Cl.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus 1,3-Chlorbrompropan mit 1 Mol.-Gew. NaJ (HENRY, *Bl.* [3] **17**, 93). — Flüssig. Kp: 170—172°. D^{20}: 1,904.

4. *Derivate der Butane C_4H_{10} (*S. 193*).

*Butyljodide C_4H_9J (*S. 193*). 2) ****Secundäres Butyljodid*** $C_2H_5.CHJ.CH_3$ (*S. 193*). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 80° Butan, auf 160° und höher Propan (KLUGE, *A.* **282**, 227).

4) ****Tertiäres Butyljodid*** $(CH_3)_3CJ$ (*S. 193*). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 30° Butan, auf 150° Propan (KLUGE, *A.* **282**, 227).

5. *Derivate der Pentane C_5H_{12} (*S. 193—194*).

*Amyljodid $C_5H_{11}J$ (*S. 193*). 4) ****4-Jod-2-Methylbutan, Isoamyljodid***

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2J$ (*S. 194*). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° Butan (KLUGE, *A.* **282**, 227).

6) ****2-Jod-2-Methylbutan, Dimethyläthylcarbinjodid*** $C_2H_5.CJ(CH_3)_2$ (*S. 194*). *B.* Aus 1,1-Dimethyltrimethylen und HJ (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] **58**, 459).

7) ****1-Jod-2-Methylbutan*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2J$ (*S. 194*). — Kp: 146—147°. D^{21}: 1,5068. $[\alpha]_D$: 4,28° (KONDAKOW, GOLDBERG, *Ж.* **28**, 807).

8) ***1-Jod-2,2-Dimethylpropan*** $(CH_3)_3C.CH_2J$. *B.* Aus $(CH_3)_3C.CH_2(OH)$ und HJ (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 363). — Flüssig. Kp: 127—129° (unter Zersetzung). D^0: 1,0502.

6. *Derivate der Hexane C_6H_{14} (*S. 194—195*).

*Hexyljodide $C_6H_{13}J$ (*S. 194*). 2) ****2-Jodhexan*** $CH_3.(CH_2)_3.CHJ.CH_3$ (*S. 194*). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 80° Hexan, auf 128° Butan, auf 225° Propan (KLUGE, *A.* **282**, 227).

7) ****2-Jod-2-Methylpentan*** $C_2H_5.CH_2.CJ(CH_3)_2$ (*S. 195*). *B.* Bei 16-stdg. Erhitzen auf 155° von 4 g α-Oxy-β-Propyliden-n-Buttersäure mit 0,3 g rothem Phosphor und 25 ccm HJ (D: 1,96) (JOHANNY, *M.* **15**, 424). — Flüssig. Kp_{32}: 80—83°.

*Dijodhexan $C_6H_{12}J_2$ (*S. 195*).

S. 195, Z. 25 v. u. statt: „Griner, thèse" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26, 329****".*

2) ***1,6-Dijodhexan*** $CH_2J.(CH_2)_4.CH_2J$. *B.* Beim Erhitzen im Rohr auf 105—110° von Hexamethylendiphenyläther $C_6H_{12}(O.C_6H_5)_2$ mit HJ (SOLONINA, *B.* **26**, 2988). — Schmelzp.: 6—7°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

8. *Derivate der Oktane C_8H_{18} (*S. 196*).

*Oktyljodid $C_8H_{17}J$ (*S. 196*). 1) ****1-Jodoktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_2J$ (*S. 196*). $D^{16,5}$: 1,3402. $D^{81,9}$: 1,2994. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,18 bei 16,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237).

2) ****2-Jodoktan*** $CH_3.CHJ.(CH_2)_5.CH_3$ (*S. 196*). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 125° Butan (KLUGE, *A.* **282**, 227).

4) ****2-Jod-2,4,4-Trimethylpentan*** $(CH_3)_3C.CH_2.CJ(CH_3)_2$ (*S. 196*). *B.* Aus Diisobutylen und bei 0° gesättigter HJ bei 100° (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 792). — Kp_{15}: 108—109°. D^0: 1,1122. D^{17}: 1,0955.

10. *Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$ (*S. 196*).

*Dekyljodid $C_{10}H_{21}J$ (*S. 196*). 2) ***Diisoamylenhydrojodid.*** *B.* Beim Erhitzen von Diisoamylen mit bei —20° gesättigter HJ (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 801). — Flüssig. Kp_{16}: 114—116°. D^0: 1,249. $D^{14,5}$: 1,2340.

11. *Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$ (*S. 196*).

*Cetyljodid $C_{16}H_{33}.J$ (*S. 196*). Kp_0: 128° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1325). $D^{80,5}_4$: 1,0733. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 181; **14**, 188.

2. *Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*S. 196—199*).

1. *Derivate des Aethylens C_2H_4 (*S. 196—197*).

*1,2-Dijodäthylen $C_2H_2J_2$ = JHC:CHJ (*S. 196*). a) ****Feste Modification*** $\begin{matrix}H.C.J\\ \ddot{}\\ J.C.H\end{matrix}$ (KEISER, *Am.* **21**, 265). *Darst.* Durch Einwirkung von Acetylen auf mit Alkohol übergossenes Jod (100 g Jod und 200 g Alkohol) (BILTZ, *B.* **30**, 1207). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 73°; riecht eigenthümlich. Leicht flüchtig mit Alkoholdämpfen. Giebt beim Ueberleiten von Chlor symmetrisches Tetrachloräthan, beim Uebergiessen mit Brom Tetrabromäthan, bei Behandlung mit alkoholischem Kali Acetylen und C_2J_2 (NEF, *A.* **298**, 342).

b) ***Flüssige Modification*** $\begin{matrix}H.C.J\\ \ddot{}\\ H.C.J\end{matrix}$ (?). *B.* Ueber Jod wird bei 140—160° 24 bis 36 Stunden lang Acetylen geleitet; das feste Jodid wird durch wiederholtes Ausfrieren und fractionirtes Schmelzen entfernt (KEISER, *Am.* **21**, 263). — Farblose Flüssigkeit. Wird bei —21° fest. Kp: 185°. D^{20}: 3,0625. Beim Stehen mit Jodwasserstoffsäure geht es langsam in das gewöhnliche Acetylendijodid vom Schmelzp. 73° über.

* **Tetrajodäthylen** $C_2J_4 = CJ_2:CJ_2$ (*S. 197*). *B.* Beim Erhitzen von CJ_4 für sich auf 120° oder durch Erwärmen von CJ_4 mit Silberpulver und CS_2 (Moissan, *Bl.* [3] **7**, 746). Man tröpfelt langsam Wasser auf ein Gemisch aus 30 g Baryumcarbid (s. S. 24), 30 g Jod und 75—100 ccm Benzol (Moissan, *Bl.* [3] **7**, 777). Neben Dijodacetylen, bei der Einwirkung von Jod auf Calciumcarbid unter Wasser bei 0° (Biltz, *B.* **30**, 1204). Beim Erhitzen von Calciumcarbid mit Jod auf 170—200° (B.). Aus Dijodacetylen am Licht, wie auch beim Erwärmen für sich oder bei 1/2-stdg. Erhitzen (von je 2 g) mit 5 g Wasser im Rohr auf 100° (V. Meyer, Pemsel, *B.* **29**, 1411). Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf C_2J_2 in alkoholischer Lösung (B.). — *Darst.* Vgl. Dijodacetylen (S. 57); das aus CaC_2 und Jod erhaltene Rohproduct wird mit Toluol ausgekocht, die filtrirte siedende Lösung mit Jod bis zum geringen Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten krystallisirt Tetrajodäthylen aus (B.). — Grosse Prismen (aus Aether). Citronengelbe, seidenglänzende, dünne Blättchen aus Toluol oder Eisessig. Schmelzp.: 185° (M.). 192° (corr.) (M.). 187° (M., P.). 192° (B.). Geruchlos, nicht flüchtig. Sublimirt in Tafeln. Sehr leicht löslich in CS_2, schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol. Wirkt antiseptisch. Dissociirt sich im Sonnenlicht in Jod und C_2J_2 (Nef, *A.* **298**, 341). Giebt beim Ueberleiten von Chlor Hexachloräthan, mit Brom erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade Hexabromäthan (B.).

1-Brom-2,2-Dijodäthylen (?) $C_2HBrJ_2 = CHBr:CJ_2$ (?). *B.* Aus Bromacetylen mittels ätherischer Jodlösung neben wenig Trijodbromäthylen (Nef, *A.* **298**, 358). — Farbloses, schweres, angenehm süss riechendes Oel. Kp_{10}: 104°. An der Luft langsam sich bräunend. Wird durch alkoholisches Kali glatt in Dijodacetylen übergeführt.

Bromtrijodäthylen $C_2BrJ_3 = CJ_2:CBrJ$. *B.* Als Nebenproduct neben Dibromdijodäthylen (Hauptproduct) und Tribromjodäthylen beim Behandeln von Dijodacetylen mit Brom in Chloroform; ferner in geringer Menge (neben hauptsächlich Dijodbromäthylen) aus Bromacetylen mittels ätherischer Jodlösung (Nef, *A.* **298**, 354, 360). — Gelbliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 135°. Wird mittels alkoholischen Kalis in der Kälte glatt in Dijodacetylen übergeführt.

1,1-Dibrom-2,2-Dijodäthylen (?) $C_2Br_2J_2 = CBr_2:CJ_2$ (?). *B.* Als Hauptproduct neben Trijodbromäthylen und Tribromjodäthylen beim Behandeln von Dijodacetylen (20 g in 40 ccm Chloroform) mit Brom (11,5 g in 12 ccm Chloroform) unter Kühlung mit Wasser (Nef, *A.* **298**, 353). — Schwach gelbliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 95°. Wird mittels Aetzalkalien unter Bromabspaltung wieder in das Dijodacetylen zurückverwandelt.

2. * Derivate des Propylens C_3H_6 (*S. 197—198*).

* Jodpropylene C_3H_5J. 2) * ***3-Jodpropen, Allyljodid*** $CH_2:CH.CH_2J$ (*S. 197*). Einwirkung des Lichtes: Charon, *C. r.* **128**, 738.

S. 198, Z. 23 v. o. statt: „2,3-Dijodpropylen" lies: „1,2-Dijodpropen".

* Trijodpropylen $C_3H_3J_3$. 1) * ***Jodallylenjodid*** $CH_3.CJ:CJ_2$(?) *S. 198*). *B.* Beim Erhitzen von 2,3-Dijodcrotonsäure mit Wasser auf 130° (Bruck, *B.* **26**, 844).

S. 198, Z. 24 v. u. statt: „2-Chlor-1-Jodpropylen" lies: „2-Chlor-3-Jodpropen".
S. 198, Z. 22 v. u. statt: „B. 1, 237" lies: „R. 1, 237".
S. 198, Z. 20 v. u. statt: „3-Chlor-1-Jodpropylen" lies: „1-Chlor-3-Jodpropen".
S. 198, Z. 13 v. u. statt: „C_3H_3JBr" lies: „$C_3H_3JBr_2$".

3 * Derivate der Butylene C_4H_8 (*S. 198*).

* Jodbutylen C_4H_7J. 1) * ***Crotyljodid, 1-Jodbuten(2)*** $CH_3.CH:CH.CH_2J$. *B.* Aus Buten(2)-ol(1) durch rauchende HJ (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 240). — Kp_{50}: 61—62°. Kp: 132—133° (unter Zersetzung). D°: 1,6823. — Geht beim Stehen in 6,7-Dijodokten(2) über.

2) ***Jodcyclobutan*** $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>CHJ$. *B.* Aus Chlorcyclobutan mit KJ + Holzgeist bei 125° (Perkin, *Soc.* **65**, 964). — Flüssig. Kp: 138°.

2,3-Dijod-Buten(2) $C_4H_6J_2 = CH_3.CJ:CJ.CH_3$. *B.* Beim Stehen von Butin(2) mit Jod + Alkohol (Peratoner, *G.* **22** II, 89). — Tafeln. Schmelzp.: 41,5°. Kp_{22}: 111°.

4. * Derivate der Amylene C_5H_{10} (*S. 198*).

* Jodamylen C_5H_9J (*S. 198*). 2) ***1-Jod-1-Aethylcyclopropan*** $\begin{smallmatrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{smallmatrix}>CJ.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylidentrimethylen und HJ (+ Eisessig) bei 0° (Gustavson, *J. pr.* [2] **54**, 106). — Kp_{35}: 54°. D°: 1,588. D^{20}_0: 1,559.

3) ***1¹-Jodoäthylcyclopropan*** $\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}>CH.CHJ.CH_3$. *B.* Beim Eintragen bei 0° von (nicht ganz 1 Mol.) Vinyltrimethylen in bei 0° gesättigte Eisessig-Jodwasserstoffsäure (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **54**, 104). Man lässt 12 Stunden stehen. — Kp_{50}: 57°. D^0: 1,625. D^{20}_0: 1,598. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Aethylidentrimethylen.

4) ***Jodcyclopentan*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CHJ\\ \cdot\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Man sättigt Cyclopentanol bei 0° mit HJ (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 324). — Oel. Kp.: 166—167° (corr.) (im CO_2-Strom, unter geringer Zersetzung). D^{22}_4: 1,6945. Alkoholisches Kali erzeugt Jodcyclopenten.

1,2-Dijod-Penten(1) $C_5H_8J_2 = C_3H_7.CJ:CHJ$. *B.* Aus Pentin(1), Jod und Alkohol (PERATONER, *G.* **22** II, 93). — Flüssig. Kp_{22}: 130—133° (nicht ganz unzersetzt).

5. * Derivate der Hexylene C_6H_{12} (*S. 198—199*).

* Jodhexylen $C_6H_{11}J$ (*S. 198*). 4) ***3-Jod-1-Methylcyclopentan*** $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2.CHJ\\ \cdot\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol, Jodwasserstoff, Jod und rothem Phosphor bei 100° (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 228; *C.* **1899** I, 1212). — Zersetzliche Flüssigkeit. Kp: 177—179° (corr.).

6. * Derivate der Heptylene C_7H_{14} (*S. 199*).

* Jodheptylen $C_7H_{13}J$ (*S. 199*). 2) ***Suberyljodid, Jodcycloheptan*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.\\ \cdot\\ CH_2.CH_2.\end{matrix}\begin{matrix}CH_2\\ \\ CH_2\end{matrix}>CHJ$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° eines mit Jodwasserstoff-Gas gesättigten Gemisches aus Suberylalkohol $C_7H_{14}O$ und Jodwasserstoffsäure (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 371). — Oel. Siedet nicht unzersetzt. D^{15}: 1,572. Wird von Kupfer-Zink und Chlorwasserstoff zu Cycloheptan, von Jodwasserstoff oberhalb 200° zu Heptanaphten reducirt. Kali erzeugt Suberylen C_7H_{12}.

7. * Derivate der Oktylene C_8H_{16} (*S. 199*).

6,7-Dijodokten(2) $C_8H_{14}J_2 = CH_3.CH:CH.(CH_2)_2.(CHJ)_2.CH_3$. *B.* Beim Stehen oder Erhitzen von 1-Jodbuten(2). Aus Oktadiën(2,6) durch Jodaddition (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 241). — Nadeln; schmilzt beim schnellen Erhitzen auf 155° und sublimirt dann rasch.

8. * Derivate der Nonylene C_9H_{18} (*S. 199*).

* Jodnonylen $C_9H_{17}J$ (*S. 199*). 3) ***Campholenhydrojodid.*** *B.* Durch Einleiten von Jodwasserstoff in Campholen bei höchstens 60° (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 343). — Krystallpulver. Schmilzt rasch erhitzt gegen 52°. Kalilauge spaltet in Jodwasserstoff und Isocampholen (s. S. 29). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° entsteht Hexahydropseudocumol. Beim Schütteln mit 1/3 Thl. Vitriolöl werden Hexahydropseudocumol und Dicampholen $(C_9H_{16})_2$ gebildet. Verbindet sich mit NOCl.

S. 199, Z. 19 v. o. statt: „$C_9H_{19}J$" lies: „$C_9H_{17}J$".

3. * Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (*S. 199—200*).

1. * Derivate des Acetylens C_2H_2 (*S. 199*).

* **Dijodacetylen** $C_2J_2 = CJ:CJ = CJ_2.C<$ (NEF, *A.* **298**, 341) (*S. 199*). *B.* Aus Tetrajodäthylen durch Behandeln mit Natriumäthylat oder mit alkoholischem Kali (N.). Aus Tetrajodäthylen durch Zersetzung im Sonnenlicht (N.). Aus Acetylendijodid CHJ:CHJ durch alkoholisches Kali in der Kälte neben Acetylen (N.). — *Darst.* Man giebt grobgepulvertes Calciumcarbid bei 0° in kleinen Portionen zu einer Lösung von 50 g Jod in einer concentrirten wässerigen Lösung von 25 g Jodkalium; nachdem Entfärbung eingetreten ist, fügt man, um das sich an Calcium bindende Jod nutzbar zu machen, eine warme Lösung von 35 g KJO_3 in 150 g Wasser zu, kühlt dann mit Eis und trägt nach Zusatz von etwas Salzsäure wieder Calciumcarbid bis zur Entfärbung ein; dann giebt man wieder etwas Chlorwasserstoff und darauf Calciumcarbid zu und abwechselnd so fort, bis Chlorwasserstoff nur noch eine minimale Gelbfärbung hervorruft. Das Rohproduct wird abgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und darauf mit etwa dem

fünffachen Gewicht Wasser bei 100 mm Druck aus dem Wasserbade destillirt, wobei Dijodacetylen übergeht, Tetrajodäthylen zurückbleibt (Biltz, *B.* **30**, 1202; de Chalmot, *Am.* **19**, 877).

Spröde farblose Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78° (B.). 81° (N.). 82° (Ch.). Leicht löslich, ausser in kaltem Ligroïn. Sehr flüchtig. Riecht widerlich. Der Dampf greift die Schleimhäute heftig an. Wirkt stark fäulnisswidrig, ist giftig (Mebert, *A. Pth.* **41**, 114; Loew, *Z. B.* **37**, 222). Beim Erwärmen auf dem Wasserbade sublimirt es ohne Rückstand. Am Licht wie auch beim Erwärmen für sich oder mit Wasser entsteht Tetrajodäthylen. Verbrennt, namentlich in neutralen Lösungen, dagegen nicht in alkoholisch-alkalischer Lösung, langsam an der Luft zu CO und Perjodäthylen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 80—100° unter gewaltiger Explosion in Jod und Kohlenstoff (N.). Wird von N_2O_3 in ätherischer Lösung in Nitrotrijodäthylen umgewandelt (B.). Durch kalte rauchende HNO_3 entsteht Trijodvinylnitrat (N.). Wird durch Chlor in Hexachloräthan, durch Brom in Tetra- und Hexabromäthan, durch Jod in Tetrajodäthylen übergeführt (B.). Brom in Chloroformlösung liefert hauptsächlich $C_2Br_2J_2$. Bei Einwirkung von concentrirter H_2SO_4 in alkoholischer Lösung entsteht Tetrajodäthylen. Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Alkali entsteht Jodessigester und Jodorthoessigester.

2. * Derivate der Allylene C_3H_4 (*S. 199—200*).

* Jodallylen C_3H_3J. 1) * ***α-Jodallylen, 1-Jodpropin*** $CH_3.C{:}CJ$ (*S. 199*). *B.* Beim Kochen von 2,3-dijodcrotonsaurem Silber mit Wasser (Bruck, *B.* **26**, 845).

III. * Nitroso- und Nitro-Derivate (*S. 200—212*).

A. * Nitrosoderivate (*S. 200*).

Allgemeines über die Existenz und Bildung wahrer aliphatischer Nitrosoverbindungen und Eigenschaften derselben: vgl. Piloty, *B.* **31**, 218.

1. Derivat des Propans C_3H_8.

2-Nitroso-2-Brompropan $C_3H_6ONBr = (CH_3)_2CBr.NO$. *Darst.* Man löst 50 g Acetoxim in 500 ccm Wasser, giebt 60 g Pyridin hinzu und trägt dann bei 0° allmählich unter Schütteln 100 g Brom ein (Piloty, *B.* **31**, 454). — Leicht bewegliche, ultramarinblaue Flüssigkeit; erstarrt in festem CO_2 + Aether zu einer blauen, blättrigen Masse, die schon bei sehr niedriger Temperatur wieder schmilzt; Kp_{26}: 12,5°; Kp_{74}: 29°; Kp_{161}: 41,5°; Kp_{760}: ca. 83° unter merklicher Zersetzung. Riecht sehr stechend und unangenehm. Die farblosen Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; unlöslich in Wasser; zersetzt sich beim Stehen in Eis nach einiger Zeit unter Entfärbung; bei Zimmertemperatur verläuft diese Zersetzung sehr heftig.

2. Derivat des Hexans C_6H_{14}.

2-Chlor-3-Nitroso-2,3-Dimethylbutan, Tetramethyläthylennitrosochlorid $C_6H_{12}ONCl = (CH_3)_2CCl.C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Tetramethyläthylen in alkoholischem concentrirtem Chlorwasserstoff mit einem geringen Ueberschuss von concentrirtem wässerigem $NaNO_2$ (Thiele, *B.* **27**, 456). — Blaues, campherartig riechendes Pulver. Schmelzp.: 121° (nicht unzersetzt). Sublimirt unzersetzt. Verflüchtigt sich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Brechungsindices und Dispersion in Lösung: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 50. Zerfällt beim Kochen mit Wasser zum Theil in Tetramethyläthylen, Chlorwasserstoff und salpetrige Säure.

3. Derivat des Oktans C_8H_{18}.

2,5-Dimethyl-2-Nitrosohexan $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2C(NO).CH_2.CH_2.C(CH_3)_2$. *Darst.* Man löst 5 g 2,5-Dimethyl-2-Nitrohexan in 50 ccm Aether, reducirt mit Aluminium-Amalgam und Wasser zum Hydroxylaminderivat und oxydirt das in verdünnter Schwefelsäure aufgenommene Rohproduct mit $K_2Cr_2O_7$ (Piloty, Ruff, *B.* **31**, 457). — Derbe, prismatische, weisse Blättchen, die bei 54° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen; verdampft bei höherer Temperatur unzersetzt und ist mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Aether, Benzol; ziemlich leicht löslich in Alkohol; fast unlöslich in Wasser; unlöslich in Säuren oder Alkalien. Riecht eigenthümlich, doch nicht unangenehm und wirkt nur im Dampfzustand auf die Schleimhäute ein. Löst sich in Eisessig und Benzol bei gewöhnlicher

Temperatur mit blauer Farbe; die unter guter Kühlung bereiteten Lösungen bleiben aber einige Minuten farblos. Die farblose Benzollösung enthält ihrem Gefrierpunkt zufolge den bimolekularen, die blaue Lösung den monomolekularen Körper (Piloty, *B.* 31, 456).

Nitrosylchloridheptin $C_7H_{12}.NOCl$ s. S. 28.

Nitrosylchloridnonin $C_9H_{16}.NOCl$ s. S. 29.

Nitrosochlorid $C_{10}H_{12}.NOCl$ s. S. 31.

B. *Nitroderivate (*S. 200—212*).

I. *Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (*S. 200—211*).

Constitution: $R.N<^{O}_{O}>$? (Brühl, *Ph. Ch.* **25**, 629).

B. Nitroderivate entstehen durch Erhitzen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} mit HNO_3 (D: 1,075) im zugeschmolzenen Rohr auf 130° (Konowalow, *Ж.* **25**, 472; **26**, 86). Aus mittleren, normalen Paraffinen entstehen durch längeres Kochen mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure 1-Nitro- und 1,1-Dinitroderivate (Worstall, *Am.* **20**, 202). Isoparaffine geben hauptsächlich tertiäre Nitroverbindungen (Konowalow, *Ж.* **31**, 57; *C.* **1899** I, 1063).

Höhere Nitroverbindungen können aus den niederen Homologen dargestellt werden. Lässt man z. B. 1,1,1,-Dibromnitroäthan einige Tage mit Zinkmethyl stehen und giesst dann Wasser hinzu, so entsteht 2-Nitro-Methylpropan: $CH_3.CBr_2NO_2 + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_3C.NO_2 + ZnBr_2$. Dabei erfolgen aber gleichzeitig meist noch Reductionen (Bewad, *J. pr.* [2] **48**, 349); z. B.: $CCl_3.NO_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = CH(NO_2)(C_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)Cl + C_2H_4 = CH_2.NO_2.C_2H_5 + 3Zn(C_2H_5)Cl + 2C_2H_4$.

1,-1-Dinitroparaffine $R.CH(NO_2)_2$ bezw. $R'.CH(NO_2)_2$ entstehen aus aliphatischen Ketonen $R.CH_2.CO.CH_2R'$ durch Einwirkung von Salpetersäure (neben α-Diketonen, Fettsäuren und Acyldinitrokohlenwasserstoffen) (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] **55**, 187).

Spec. Gew. und Brechungsindex der Nitroverbindungen sind grösser, das Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen aber kleiner als bei den isomeren Nitriten (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 230).

Die Mononitroparaffine sind nach Hantzsch und Veit (*B.* **32**, 607) echte Nitrokörper $C_nH_{2n-1}.NO_2$, ihre Salze dagegen leiten sich von *Isonitrokörpern* $C_nH_{2n}:NO.OH$ ab; die Nitroparaffine können demnach als „*Pseudo-Säuren*" (vgl. Hantzsch, *B.* **32**, 575) bezeichnet werden. Bei der Zersetzung der Salze durch ein Aequivalent Säure wird zunächst der freie Isonitro-Körper — durch Leitfähigkeitsbestimmung, „langsame Neutralisationsphänomene" und Eisenchloridfärbung vorübergehend nachweisbar — abgeschieden, der sich dann zum echten Nitrokörper zurückisomerisirt. Bei Gegenwart von mehr Säure tritt weitergehende Zersetzung unter Bildung von Aldehyden bezw. Ketonen und Stickoxydul ein (vgl. Nef, *A.* **280**, 267).

Primäre Nitroparaffine addiren bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. $NaOC_2H_5$ 2 Mol.-Gew. *Stickoxyd* unter Bildung von Nitroalkylisonitraminen — zweibasischen Säuren, deren Anfangsglied $CH_2(NO_2).N_2O_2H$ sehr unbeständig ist; die Homologen liefern zum Theil sehr beständige Salze. Durch Mineralsäuren werden sie in Nitrolsäuren übergeführt (W. Traube, *A.* **300**, 95, 106).

Bei der *Reduction* mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff entstehen β-Alkylhydroxylamine (Ed. Hoffmann, V. Meyer, *B.* **24**, 3528; Kirpal, *B.* **25**, 1714). Durch Reduction mit Zinnchlorür und starker Salzsäure liefern secundäre und primäre Nitroverbindungen Ketoxime bezw. Aldoxime (Konowalow, *Ж.* **30**, 960; *C.* **1899** I, 597).

Ueber *Salze der Nitrolsäuren* s. Graul, Hantzsch, *B.* **31**, 2854.

Pseudonitrole $R_2C(NO).NO_2$. *Darst.* Man lässt eine mit $^3/_4$ Mol.-Gew. N_2O_4 versetzte ätherische Lösung der Ketoxime eine Stunde in der Kälte und bei Lichtabschluss stehen (Born, *B.* **29**, 93; vgl. Scholl, *B.* **21**, 508). Von CrO_3 (+ Eisessig) werden die Pseudonitrole in Dinitrocarbüre übergeführt. Die Pseudonitrole sind als *wahre Nitrosoverbindungen* aufzufassen, vgl. Piloty, *B.* **31**, 452.

Reaction auf primäre und secundäre Nitroverbindungen. Man stellt durch Schütteln und Erwärmen mit wenig concentrirter Kalilauge ein Kaliumsalz dar, löst dieses in Wasser, überschichtet mit Aether, tröpfelt Eisenchlorid hinzu und schüttelt. Bei Gegenwart einer Nitroverbindung färbt sich der Aether roth (Konowalow, *B.* **28**, 1851).

I. *Derivate des Methans CH_4 (*S. 202—205*).

*Nitromethan $CH_3.NO_2$ (*S. 202*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214. Spec. Wärme: 28,75 Cal.; Neutralisationswärme: 7,0 Cal. (Berthelot, Matignon, *A. ch.* [6]

30, 567). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 169,8 Cal. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 787. Addirt bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat Stickoxydgas unter Bildung des sehr zersetzlichen und explosiven Salzes des Nitromethylisonitramins (W. Traube, *A.* **300**, 107). Einwirkung von Zinkmethyl: Hantzsch, Hillard, *B.* **31**, 2065. Mit NH_3O und Kalilauge entsteht Methazonsäure. Mit Bromcyan und Aether entsteht Bromnitromethan (Scholl, *B.* **29**, 2416). Nitromethan condensirt sich mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von alkoholischem Kali zu Kaliumsalzen R.CH(OH).$CHNO_2K$, welche beim Ansäuern Styrolderivate R.CH:CH.NO_2 geben (Thiele, *B.* **32**, 1293). Verhalten gegen substituirte aromatische Aldehyde vgl. auch: Posner, *B.* **31**, 656.

$Na.CH_2O_2N + C_2H_5.OH$. *B.* Durch Fällen einer ätherischen Lösung von Nitromethan mit Natriumäthylat (V. Meyer, *B.* **27**, 1601). — Explodirt heftig beim Erhitzen. Verliert im Vacuum langsam den Alkohol. Das exsiccatortrockene Salz $NaCH_2O_2N$ explodirt bei Berührung mit einer Spur Wasser (Zelinsky, *B.* **27**, 3407). Wird von verdünnter H_2SO_4 in Ameisenaldehyd, N_2O und wenig CO_2, HNO_2 und NH_3O zerlegt (Nef, *A.* **280**, 273). In wässeriger Lösung giebt bei 0° Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der allmählich gelb wird; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht daraus Knallquecksilber (Nef; Jones, *Am.* **20**, 33). Einwirkung von Benzoylchlorid: Jones, *Am.* **20**, 25.

* **Methazonsäure** $C_2H_4O_3N_2$ (*S. 203*). *B.* Aus Nitromethan, gelöst in KOH, und $NH_3O.HCl$ (Schultze, *B.* **29**, 2288). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 78—80°. Explodirt bei starkem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser. Wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — $K.C_2H_3O_3N_2$ (über H_2SO_4). Nadeln, verpufft heftig beim Erhitzen.

* **Methylazaurolsäure** $C_2H_4O_2N_4$ (*S. 203*). *B.* Beim Eintragen von 180 g Natriumamalgam in 4 g Dinitromethankalium, vertheilt in wenig Eiswasser (Duden, *B.* **26**, 3009). Man giesst vom Quecksilber ab, säuert die Lösung mit eiskalter verdünnter H_2SO_4 an und extrahirt mit Aether. — Feine, gelbe Nädelchen. Verpufft gegen 98°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

* **Dinitromethan** $CH_2O_4N_2 = CH_2(NO_2)_2$ (*S. 203*). *Darst.* Man trägt 2 Thle. Dibromdinitromethan in eine gekühlte Lösung von 3 Thln. As_2O_3 und 6 Thln. KOH in 6—8 Thle. Wasser ein, lässt einige Stunden stehen und kocht darauf kurze Zeit. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Kaliumsalz krystallisirt man zweimal aus Wasser um, suspendirt es dann in Eiswasser, fügt Aether hinzu und zersetzt das Salz durch Eintröpfeln von verdünnter H_2SO_4 (Duden, *B.* **26**, 3004). — Bleibt bei −15° flüssig. Sehr unbeständig. Unzersetzt flüchtig mit Benzoldämpfen. Reagirt in wässeriger Lösung sauer und besitzt Leitfähigkeit im Gegensatz zu Dinitroäthan (Hantzsch, Veit, *B.* **32**, 610, 624). Treibt CO_2 aus Carbonaten aus. Natriumamalgam erzeugt Methylazaurolsäure $C_2H_4O_2N_4$. Das Silbersalz liefert mit CH_3J Dinitroäthan. Diazobenzolchlorid erzeugt Dinitromethanbisazobenzol.

$NH_4.CHO_4N_2$. Feine hellgelbe Nadeln (aus Aether + Alkohol). Verpufft bei 105° (D.). Unbeständig. — *$K.CHO_4N_2$ bildet hellgelbe, glänzende, monokline Prismen. Explodirt heftig beim Erhitzen auf 205°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 43 Thln., bei 100° in 1,9 Thln. Wasser. — $Ba(CHO_4N_2)_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.CHO_4N_2$. Glänzende, gelbgrüne Blättchen. Zersetzt sich bei 135°.

* **Trinitromethan, Nitroform** $CHO_6N_3 = (NO_2)_3CH = (NO_2)_2C:NO.OH$ (*S. 203*). *Darst.* Man versetzt alkoholisches Kali oder Kaliumäthylat tropfenweise unter Abkühlung mit Tetranitromethan, zersetzt das ausfallende Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus (Hantzsch, Rinkenberger, *B.* **32**, 631). — Nitroform löst sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe; durch viel Mineralsäure wird die Lösung entfärbt; die wässerige Lösung besitzt erhebliches Leitungsvermögen. Die Salze sind in festem Zustand wenig haltbar und verwandeln sich schliesslich in Nitrate.

Ammoniumsalz $(NO_2)_2C:NOONH_4$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 200°. Giebt mit überschüssigem NH_3 ein flüssiges Additionsproduct. — Kaliumsalz $(NO_2)_2C:NOOK$. Gelbe Krystalle aus Wasser. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Explodirt bei 97—99°. — Quecksilbersalz $Hg(CO_6N_3)_2$. *B.* Analog dem Silbersalz (Ley, Kissel, *B.* **32**, 1366). Farblose, anscheinend prismatische Krystalle (aus Aether); sehr leicht löslich in organischen Solventien. Elektrische Leitfähigkeit: L., K. Giebt mit Pyridin eine intensiv gelbe Doppelverbindung. — Silbersalz $CO_6N_3Ag + H_2O = (NO_2)_2CH.NO(OH)(OAg))$(?). *B.* Durch anhaltendes Schütteln einer ätherischen Nitroformlösung mit feuchtem Silberoxyd. Krystallnadeln. Leicht löslich in Aether und zersetzlich. Giebt mit Jodmethyl Trinitroäthan.

* **Tetranitromethan** $CO_8N_4 = C(NO_2)_4$ (*S. 203*). Zerfällt mit alkoholischem Kali glatt in Nitroform und Aethylnitrat (Hantzsch, Rinkenberger, *B.* **32**, 628).

* **Trichlornitromethan** $CCl_3.NO_2$ (*S. 203*). Schmelzp.: $-64,0^0$ (Haase, *B.* **26**, 1058) $-69,2^0$ (corr.) (Schneider, *Ph. Ch.* **19**, 158). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214.

* **Bromnitromethan** $CH_2Br.NO_2$ (*S. 204*). *Darst.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von Natriumnitromethan (dargestellt durch Vermischen der Lösungen von 10 g Nitromethan in 50 g absolutem Alkohol und 3,5 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol und Trocknen des mit Aether gewaschenen Productes) in die Lösung von 22 g Brom in 100 g CS_2 (Scholl, *B.* **29**, 1824). Man fügt die eisgekühlte Lösung von 15 g Nitromethan in 786 g eines Barytwassers, das 23,7 g BaO im Liter enthält, zu 39 g mit Eisstücken überschichteten Broms, schüttelt tüchtig durch, entfärbt mit SO_2 und destillirt die Lösung rasch ab. Die wässerigen Destillate werden wiederholt übergetrieben, bis sie kein Oel mehr abscheiden (Ausbeute: 18 g) (Tscherniac, *B.* **30**, 2588). — $Kp_{742,5}$: $147,5-149,5^0$ (Tsch.) Kp_{715}: 146^0 (Sch.). Condensation mit Aldehyden: Maas, *C.* **1899** I, 179.

* **Bromdinitromethan** $CHO_4N_2Br = CHBr(NO_2)_2$ (*S. 204*). *B.* Durch Einwirkung von 25%iger Kalilauge auf 1,1,2-Tribrom-1,2,2-Trinitroäthan (Scholl, Brenneisen, *B.* **31**, 653). — Ist in wässeriger Lösung elektrolytisch dissociirt (Hantzsch, Veit, *B.* **32**, 626). {Liefert mit Säuren Dibromdinitromethan} (Wolff, *B.* **26**, 2219).

* **Dibromnitromethan** $CH(NO_2)Br_2$ (*S. 204*). *Darst.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von Natriumbromnitromethan (dargestellt durch Eintragen von 1,6 g Natrium, gelöst in 32 g Alkohol, in die Lösung von 10 g Bromnitromethan in 50 g Alkohol und Waschen des Productes mit Aether) in die Lösung von 9,2 g Brom in 50 g CS_2 (Scholl, *B.* **29**, 1825). — Kp_{13}: $58,5—60^0$. Färbt die Haut roth.

* **Dibromdinitromethan** $CO_4N_2Br_2 = CBr_2(NO_2)_2$ (*S. 204*). *B.* Entsteht neben Monobrombernsteinsäure, Fumarsäure und Oxalsäure beim Erwärmen von 1 Thl. Dibromlävulinsäure mit 4 Thln. conc. HNO_3 (Wolff, *B.* **26**, 2217). Entsteht neben anderen Producten beim Erwärmen von 2,4-Dibromcyclopentendion (1,3) mit verdünnter HNO_3 (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 198). Entsteht wahrscheinlich neben Brompikrin bei der Bromkalkdestillation der Pikrinsäure, da sich dem rohen Brompikrin durch conc. Kalilauge Bromdinitromethankalium entziehen lässt (Scholl, Brenneisen, *B.* **31**, 654). Aus Tribromtrinitroäthan, $C(NO_2)Br_2.C(NO_2)_2Br$, beim Erhitzen unter 50 mm Druck (Sch., Br.). — Schweres, gelbliches Oel; Schmelzp. $+4—5^0$. Kp_{19}: $78—80^0$ (ohne Zersetzung) (Sch., Br.). Erstarrt bei 6^0 krystallinisch. Schmelzp.: 10^0 (W.). Explodirt bei 158^0 (Sch., Br.). Liefert durch arsenigsaures Kalium Dinitromethankalium und durch alkoholisches Kali Kaliummonobromdinitromethan (Sch., Br.).

* **Tribromnitromethan** $CBr_3.NO_2$ (*S. 204*). Enthält in rohem Zustand wahrscheinlich Dibromdinitromethan, das nach der Gleichung: $2C(NO_2)Br_3 + Ca(NO_2)_2 = CaBr_2 + 2C(NO_2)_2Br_2$ entstanden ist, und sich ihm durch conc. Kalilauge als Bromdinitromethankalium $C(NO_2)_2BrK$ entziehen lässt (Scholl, Brenneisen, *B.* **31**, 654). — Liefert mit KCN in alkoholischer Lösung und in der Kälte neben Bromcyan symmetrisches Dikaliumtetranitroäthan (Sch., Br., *B.* **31**, 647).

Jodnitromethan $CH_2O_2NJ = CH_2J.NO_2$. *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 3 g CH_2J_2 in 20 ccm Aether mit 5 g $AgNO_2$ und einer Spur Jod, kocht $^3/_4$ Stunden lang und lässt einige Stunden stehen (Russanow, *B.* **25**, 2636). — Stechend riechendes Oel. Unbeständig. $Na.CHO_2NJ$. Pulver. Explodirt beim Erhitzen.

2. *Derivate des Aethans C_2H_6 (*S. 205—208*).

* **Nitroäthan** $C_2H_5O_2N = CH_3.CH_2.NO_2$ (*S. 205*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Drucke: 322,3 Cal. Spec. Wärme: 33,8 Cal. Neutralisationswärme: 10,1 Cal. (Berthelot, Matignon, *A. ch.* [6] **30**, 570). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 787. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: Dutoit, Aston, *C. r.* **125**, 240. Reagirt mit Formaldehyd unter Bildung von Nitropropylalkohol $NO_2.CH(CH_2.OH).CH_3$ und von Nitroisobutylenglykol $NO_2.C(CH_2.OH)_2.CH_3$ (Henry, *C.* **1897** I, 741).

* N a t r i u m s a l z   d e s   N i t r o ä t h a n s (Natrium-Isonitroäthan). Beim Zersetzen des Na-Salzes mit verdünnter H_2SO_4 erfolgt Spaltung in Acetaldehyd und N_2O. Daneben entstehen nur wenig HNO_2, NH_3O und Essigsäure (Nef, *A.* **280**, 267). Lässt man die verdünnte H_2SO_4 bei 0^0 einwirken, so wird ein grosser Theil des Nitroäthans regenerirt (V. Meyer, *B.* **28**, 203). Säuert man die Lösung des Natriumsalzes allmählich mit der berechneten Menge Salzsäure an, so wird das Nitroäthan durch Rückisomerisation des primär abgeschiedenen Isonitroäthans, welche durch Leitfähigkeitsbestimmungen zeitlich verfolgbar wird, quantitativ zurückerhalten; durch einen Ueberschuss von Salzsäure tritt Spaltung in Aldehyd und salpetrige Säure ein (Hantzsch, Veit, *B.* **32**, 617). Natriumnitroäthan liefert mit Chloramcisensäureester Carbäthoxyäthylnitrolsäure, mit Phenylcarbon-

imid eine gelbe Verbindung, die mit Säuren bei 138—139° schmelzendes Nitroessigsäureanilid liefert (MICHAEL, *B.* **29**, 1796). Aus Natriumnitroäthan und Benzoylchlorid entstehen NaCl, Dibenzoylacethydroxamsäure, Dibenzoylbenzhydroxamsäure und Benzoylacethydroxamsäure, ferner Benzoylbenzhydroxamsäure, Benzoësäure, sowie wenig Benzoyläthylnitrolsäure (Schmelzp.: 133°) und Aethylnitrolsäure (NEF, *B.* **29**, 1219; JONES, *Am.* **20**, 1). — * $C_2H_4(NO_2).HgCl$. Wird von verdünntem HCl in $HgCl_2$, N_2O und Acetaldehyd zerlegt (NEF).

* **Aethylnitrolsäure** $C_2H_4O_3N_2 = CH_3.C(:N.OH).NO_2$ (*S. 206*). *B.* Aus Nitroäthylisonitraminsalzen durch Zersetzen mit Mineralsäure (W. TRAUBE, *A.* **300**, 108). — *Darst.* Man leitet circa 8 g N_2O_3 in ein Gemenge aus 15 g Methyläthylketon und 20 g HNO_3 (D: 1,4) ein und lässt 5 Stunden lang stehen (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 245). — Schmelzp.: 86—88° (B., TR.). Molekulare Leitfähigkeit (bei 0° und v_{32}) $\mu = 0{,}14$; $K = 0{,}0000013$; (bei 0° und v_{64}) $\mu = 0{,}22$; $K = 0{,}0000015$ (HANTZSCH, GRAUL, *B.* **31**, 2863). Mit HCl-Gas und Aether entsteht salzsaures Acethydroximsäurechlorid (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1282).

Die Aethylnitrolsäure liefert drei Reihen von Salzen: 1) rothe (erythronitrolsaure) Salze $Me.C_2H_3O_3N_2$. — 2) farblose (leukonitrolsaure) Salze $Me.C_2H_3O_3N_2$. — 3) gelbe, saure Salze $Me.C_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$ (H., G., *B.* **31**, 2854).

Die erythronitrolsauren Salze, $CH_3.C{<}^{N(OMe)}_{NO}{>}O$ bezw. $CH_3.C{<}^{N}_{N(:O)}{>}O$ OMe (?), krystallisiren gut, sind sehr explosiv und unbeständig. Verdünnte Säuren regeneriren aus ihnen die farblose Aethylnitrolsäure; die aus den Silbersalzen entstehenden Ester sind farblos und liefern beim Verseifen wieder erythronitrolsaure Salze. In festem Zustande werden sie durch Wärme oder directe Belichtung in isomere, farblose (leukonitrolsaure) Salze von gleichem Molekulargewicht umgewandelt; die Umwandlung erfolgt auch in wässeriger Lösung, aber weniger glatt, dabei findet allmählich Bildung von Nitriten statt. Bei der Spaltung durch Säuren entstehen Essigsäure und salpetrige Säure neben Hydroxylamin; Alkalien zerlegen in wenig Ammoniak, salpetrige Säure und Essigsäure. Die Reduction mit Natriumamalgam liefert neben salpetriger Säure Azaurolsäure, sowie geringe Mengen Ammoniak. — $K.C_2H_3O_3N_2$. *B.* Entsteht beim Versetzen einer absolut-alkoholischen, durch Kältemischung gekühlten Lösung von Aethylnitrolsäure mit der berechneten Menge Kaliumäthylat. Dunkelrothe, spiessige oder blätterige Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol. Hygroskopisch. — $Ag.C_2H_3O_3N_2$. Durch Umsetzung erythronitrolsauren Alkalis mit Silbernitrat zu erhalten. Blutrothe, glänzende Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Cyankaliumlösung; sehr leicht zersetzlich unter Explosion.

Gelbe, saure Salze $Me.C_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$ entstehen aus 2 Mol.-Gew. Säure und 1 Mol.-Gew. Alkali in conc. alkoholischer Lösung bei niederer Temperatur; sie zerfallen schon in festem Zustand in Erythrosalze und Aethylnitrolsäure. — $NH_4.C_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 78° (unter Zersetzung). — $K.C_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$. Citronengelbe Blättchen.

Die leukonitrolsauren Salze $CH_3.C(NO):NO_2Me$ (?) entstehen aus den erythronitrolsauren Salzen durch Belichtung oder Wärme (auch in Lösung); sie können weder in die Erythrosalze umgewandelt, noch kann die ursprüngliche Nitrolsäure aus ihnen zurückerhalten werden. Die aus dem Silbersalz erhaltenen Ester sind ölig und bilden bei der Verseifung keine Nitrolsäure zurück. Bei der Spaltung durch Säuren liefern sie die gleichen Producte, wie die erythronitrolsauren Salze; bei der Spaltung durch Alkalien entsteht neben salpetriger Säure und Ammoniak primär Aldehyd; dieselben Producte treten bei der Reduction mittels Natriumamalgams auf. — $K.C_2H_3O_3N_2$. Farbloses, amorphes, wenig explosives Pulver, leicht löslich in Methylalkohol. Geht durch längeres Stehen, schneller beim Erwärmen der alkoholischen oder wässerigen Lösung, in Kaliumnitrit über.

* **Isoäthylnitrolsäure** $C_2H_4O_3N_2$ von KISSEL (*S. 206*): vgl. GRAUL, HANTZSCH, *B.* **31**, 2863, 2879.

* **Aethylazaurolsäure** (*S. 206*) $C_4H_8O_2N_4 = CH_3.C{<}^{N.OH}\ {}^{OH.N}_{N:N}{>}C.CH_3$ (HANTZSCH, GRAUL, *B.* **31**, 2857). *B.* Entsteht bei der Reduction sowohl der freien Aethylnitrolsäure als auch der erythronitrolsauren und gelben sauren Salze mit Natriumamalgam (GRAUL, HANTZSCH, *B.* **31**, 2874). Die Reduction mit Aluminiumamalgam liefert nur Spuren von Azaurolsäure.

* **Dinitroäthan** $C_2H_4O_4N_2$. 1) ***1,1-Dinitroäthan*** $CH_3.CH(NO_2)_2$ (*S. 207*). (Vgl. HANTZSCH, VEIT, *B.* **32**, 610, 626.) *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von Aethylnitrol-

säure in HNO_3 (D: 1,14) (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 240). Aus Dinitromethan-Silber und CH_3J (DUDEN, *B.* **26**, 3008). Entsteht neben anderen Verbindungen aus Methyläthylketon und HNO_2-haltiger HNO_3 (B., TR.). Neben Acetylpropionyl bei der Oxydation von Diäthylketon mit HNO_3 (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 192). Bei der Oxydation von Aethylisopropylketon, Aethylpropylketon und Aethylisobutylketon mit HNO_3 (F., P.). Aus Trinitroäthan durch Einwirkung von conc. Kalilauge (HANTZSCH, RINCKENBERGER, *B.* **32**, 637). — Bei allmählichem Uebergiessen des Silbersalzes mit CH_3J entstehen Aethylnitrolsäure, freies Dinitroäthan, Ameisenaldehyd und 2,2-Dinitropropan (NEF, *A.* **280**, 282). Lässt sich nicht mit Methanal condensiren (HENRY, *C.* **1897** II, 338).

Dinitroäthanalkoholat (Dinitroäthanäthylestersäure) $C_4H_{10}O_5N_2 = CH_3.CH(NO_2).NO(OH)(OC_2H_5)$. *B.* In die alkoholische Lösung von Trinitroäthan wird Kaliumäthylat bis zur alkalischen Reaction eingetragen, das ausgeschiedene Salz mit Alkohol mehrere Stunden gekocht, und das dann beim Erkalten krystallisirende Salz mit H_2SO_4 zersetzt (HANTZSCH, RINCKENBERGER, *B.* **32**, 637). — Gelbes schwach riechendes Oel. — $K.C_4H_9O_5N_2$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. — $Ag.C_4H_9O_5N_2$. Allmählich entstehender Niederschlag.

Trinitroäthan $C_2H_3O_6N_3 = CH_3.C(NO_2)_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Methylmalonsäure mit höchst conc. HNO_3 (FRANCHIMONT, *R.* **5**, 282). Man trägt in die ätherische Lösung von Nitroformsilber Jodmethyl ein und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab (HANTZSCH, RINCKENBERGER, *B.* **32**, 637). — Würfelchen vom Schmelzp.: 56°. Leicht flüchtig, sogar mit Chloroform-Dämpfen, von stark reizendem Geruch, schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroïn, leicht in den übrigen Solventien. Liefert mit Kalilauge Dinitroäthankalium und Kaliumnitrat.

s-Tetranitroäthan $C_2H_2O_8N_4 = C(NO_2)_2H . C(NO_2)_2H$. *B.* Das Dikaliumsalz wird erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin in alkoholischer Lösung in der Kälte. Die freie Säure ist nicht darstellbar, sondern man erhält beim Ansäuern und Ausschütteln mit Aether Zersetzungsproducte (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 647). — *Kaliumsalz* $K_2.C_2O_8N_4$. Glänzende, gelbe, prismatische Krystalle (aus wässerigem Methylalkohol) meist mit violettem Oberflächenschimmer. Explodirt bei 270—275° und durch Schlag; schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Methylalkohol, in Alkohol und in Eisessig. Durch Brom entsteht bei Gegenwart von Wasser in der Eiskälte Tribromtrinitroäthan $C(NO_2)_2Br.C(NO_2)Br_2$; intermediär bildet sich ein Oel (s-Dibromtetranitroäthan?) — $Ag_2.C_2O_8N_4$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

Chlornitroäthan $C_2H_4O_2NCl$. 1) ***1,1-Chlornitroäthan*** $CH_3.CHCl.NO_2$. *B.* Durch Chlor (in CCl_4-Lösung) aus alkalischer Nitroäthanlösung (HENRY, *C.* **1898** I, 192). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{758}: 124—125°. $D^{7,5}$: 1,247; unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Verbindet sich mit Aldehyden.

2) ***1,2-Chlornitroäthan*** $Cl.CH_2 . CH_2 . NO_2$. *B.* Man lässt Nitroäthylalkohol auf PCl_5 unter Kühlung auftropfen, versetzt mit Wasser und extrahirt mit Aether (HENRY, *C.* **1899** I, 1154). — *Darst.* Man erwärmt Aethylenchlorojodid mit Silbernitrit im Sandbade unter Rückfluss (HENRY, *C.* **1898** I, 193). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geschmack, Kp_{72}: 105°. Kp: 173—174°. D^7: 1,405. Unlöslich in Wasser. Condensirt sich nicht mit Formaldehyd. Zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin und Chloressigsäure.

Tribromtrinitroäthan $C_2O_6N_3Br_3 = C(NO_2)_2Br . C(NO_2)Br_2$. *B.* Aus s-Tetranitroäthankalium durch Brom bei Gegenwart von Wasser in der Kälte (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 649). — Weisses Krystallpulver aus Aether durch Ligroïn. Schmelzp.: nach der Art der Erhitzung 124—140°, da schon bei 100° Brom abgespalten wird. Fast unlöslich in Wasser, Ligroïn, Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Wird von den meisten Lösungsmitteln in der Hitze zersetzt; ist gegen heisse rauchende HNO_3 sehr beständig. Aetzende und kohlensaure Alkalien, auch NH_3 wirken heftig ein unter Bildung gelber, krystallinischer, zum Theil explosiver Salze. Bei der Destillation unter 50 mm Druck entstehen: Dibromdinitromethan, Tribromnitroäthylen und ein krystallinisches Product, wahrscheinlich Dibromdinitroäthylen $C(NO_2)Br : C(NO_2)Br$ (?). Durch conc. Kalilauge entsteht neben Brompikrin(?) Bromdinitromethankalium; durch K_2CO_3 wird Tetranitrodikaliumäthan zurückgebildet.

Pentabromnitroäthan (?) $C_2O_2NBr_5 = C(NO_2)Br_2.CBr_3$. *B.* Aus Tribromnitroäthylen durch Brom bei 100° (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 652). — Krystallisirt aus Ligroïn oder Chloroform. Schmelzp.: 147°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

1,1-Jodnitroäthan $C_2H_4O_2NJ = CH_3.CHJ.NO_2$. Scheint sich aus Nitrobromäthan und JNa in Methylalkohol zu bilden, lässt sich aber wegen Zersetzlichkeit nicht isoliren (HENRY, *C.* **1897** II, 338).

Aethylennitrosit $C_2H_4.N_2O_3 = CH_2(NO_2).CH : N.OH$ (?). *B.* Aus Aethylen und N_2O_4 beim Durchleiten durch Aether (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Glänzende, nadelförmige,

pseudomonokline Krystalle. Schmelzp.: 116—117° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Reduction mit Sn + HCl giebt Aethylendiamin.

3. *Derivate des Propans C_3H_8 (*S. 208—209*).

*Nitropropan $C_3H_7O_2N$. 1) ****1-Nitropropan*** $CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$ (*S. 208*). — D_{12}: 1,009. $D_{16,5}$: 0,9999 (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214.

*Propylnitrolsäure $C_3H_6O_3N_2 = CH_3.CH_2.C(NOH)(NO_2)$ (*S. 208*). *B.* Aus Amylketopseudonitrol durch Kalilauge von 10% (PONZIO, *J. pr.* [2] **59**, 496). — Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 66°.

2) ****2-Nitropropan*** $CH_3.CH(NO_2).CH_3$ (*S. 208*). *B.* Bei 5-tägigem Stehen einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl mit 1,1-Bromnitroäthan (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 352). Man zerlegt das Product durch Wasser. Findet sich auch unter den Einwirkungsproducten von 1,1,1-Dibromnitroäthan auf $Zn(CH_3)_2$ (B.). — Kp: 117—120°. D^0: 1,024.

3) ****Isonitropropan*** $C_3H_7O_2N$ (*S. 208*) *ist zu streichen* (vgl. BEWAD, *Ж.* **24**, 125); s. Isopropylnitrit Hptw. S. 322 und Spl. dazu.

*Pseudopropylnitrol $C_3H_6O_3N_2 = CH_3.C(NO_2).(NO).CH_3$ (*S. 208*). *B.* {Beim Eintragen von (3 Mol.) NO_2 in die Lösung von 1 Thl. Acetoxim (*4 Mol.*) .... Aether (SCHOLL, *B.* **21**, 508}, SCHOLL, LANDSTEINER, *B.* **29**, 89). — Wird durch NH_3O, KSH oder $(NH_4)_2S$ in Acetoxim übergeführt.

*Dinitropropan $C_3H_6O_4N_2$. 1) ****1,1-Dinitropropan*** $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (*S. 209*). *B.* Aus Dinitromethan-Silber und C_2H_5J (DUDEN, *B.* **26**, 3008). Bei der Oxydation von Dipropylketon oder Aethylpropylketon mit HNO_3 (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 193). Aus Amylketopseudonitrol durch Erhitzen oder durch Einwirkung von N_2O_4 (PONZIO, *J. pr.* [2] **59**, 495).

2) ****2,2-Dinitropropan*** $CH_3.C(NO_2)_2.CH_3$ (*S. 209*). *B.* Aus Dinitroäthan-Silber und CH_3J neben anderen Producten (NEF, *A.* **280**, 285).

3) ***1,3-Dinitropropan*** $CH_2.[CH_2(NO_2)]_2$. *B.* Aus 1,3-Dijodpropan und $AgNO_2$ (KEPPLER, V. MEYER, *B.* **25**, 1710). — Gelbes, nicht destillirbares Oel. Sehr unbeständig. — Na. $C_3H_5O_4N_2$. Explodirt heftig beim Erhitzen.

Chlornitropropan $C_3H_6O_2NCl$. 1) ***1,1-Chlornitropropan*** $CH_3.CH_2.CHCl(NO_2)$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf primäres Nitropropan in alkalischer Lösung (HENRY, *C.* **1898** I, 193; PAUWELS, *C.* **1898** I, 194). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{761}: 141—143°. D_{15}: 1,205 (H.). Kp_{761}: 141—145° (P.).

2) ***1-Chlor-2-Nitropropan*** $CH_3.CH(NO_2).CH_2Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-Propanol(1) und PCl_5 (HENRY, *C.* **1897** I, 741; **1898** I, 193). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{46}: 94°. Kp: 172—173°. D_{18}: 1,2.

3) ***2-Chlor-1-Nitropropan*** $CH_3.CHCl.CH_2(NO_2)$. *B.* Aus 1-Nitropropanol(2) und PCl_5 (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 1000; *C.* **1898** I, 193). — Flüssig. Kp_{749}: 172°. D^{15}: 1,2361.

4) ***3-Chlor-1-Nitropropan*** $CH_2(NO_2).CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-1-Jodpropan, gelöst in Aether, und $AgNO_2$ (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1225; **17**, 93; *C.* **1898** I, 193). — Kp: 197° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{40}: 115—116°. D^{20}: 1,267. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

5) ***2-Chlor-2-Nitropropan*** $CH_3.CCl(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 2-Nitropropan durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung. (HENRY, *C.* **1898** I, 193). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{758}: 133—134°. D_{16}: 1,179. Unlöslich in KOH.

Chlorpropylpseudonitrol $C_3H_5O_3N_2Cl = CH_2Cl.C(NO)(NO_2).CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 128 g flüssigem NO_2 in die Lösung von 20 g Chloracetoxim in 400 g Aether (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1554). Man lässt 3 Stunden in der Kälte stehen. — Sehr unbeständiges, blaues Oel.

1-Chlor-2,2-Dinitropropan $C_3H_5O_4N_2Cl = CH_2Cl.C(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen bei 35° der Lösung von 7 g CrO_3 in Eisessig in die Lösung von Chlorpropylpseudonitrol $CH_2Cl.C(NO)(NO_2).CH_3$ [bereitet aus 20 g Chloracetoxim] in 100 g Eisessig (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1554). Man giesst in Wasser, neutralisirt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Kp: 200—202° (nicht unzersetzt). $Kp_{15,4}$: 103—105°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

1,1,1,2-Tetrachlor-3-Nitropropan $C_3H_3O_2NCl_4 = NO_2.CH_2.CHCl.CCl_3$. *B.* Aus PCl_5 und Trichlornitroisopropylalkohol (HENRY, *C.* **1898** I, 193). — Dicke Flüssigkeit von scharfem brennendem Geschmack. Kp_{28}: 108—109°. Kp_{767}: 199—200°. D_{11}: 1,58.

* **Bromnitropropan** $C_3H_6O_2NBr$. 2) * ***2,2-Bromnitropropan*** $CH_3.CBr(NO_2).CH_3$ (*S. 209*). Kp_{712}: 151—153°. D^0: 1,6562 (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 354). Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 419.

1,2,3-Tribrom-3-Nitropropan $C_3H_4O_2NBr_3 = CH_2Br.CHBr.CHBr(NO_2)$. *B.* Aus 3,3-Bromnitropropan mit Brom (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **25**, 1708). — Nicht flüchtiges Oel.

Tetrabrom-1,3-Dinitropropan $C_3H_2O_4N_2Br_4$. *B.* Bei abwechselndem Versetzen einer wässerigen Lösung von Natrium-Dinitropropan mit Bromwasser und verdünnter Natronlauge (KEPPLER, V. MEYER, *B.* **25**, 1713). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether.

4. * Derivate der Butane C_4H_{10} (*S. 209—210*).

* **Nitrobutan** $C_4H_9O_2N$. 2) * ***2-Nitrobutan*** $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_3$ (*S. 209*). *B.* Man lässt eine ätherische Lösung von Zinkäthyl einige Stunden mit 1,1-Bromnitroäthan (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 356) oder mit 1,1,1-Dibromnitroäthan (B.) stehen und giesst das Product in Wasser. — Kp_{747}: 138—139°. D^0: 0,9877.

3) * ***1-Nitro-Methylpropan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.NO_2$ (*S. 209*). *Darst.* Aus Silbernitrit und Isobutyl-Jodid oder -Bromid (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{755}: 138—139°. $D^{7,5}$: 0,987.

4) * ***2-Nitro-Methylpropan*** $(CH_3)_3C.NO_2$ (*S. 209*). *B.* {Man fügt zu der Lösung von 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ . . . . und lässt das Gemisch mehrere Wochen stehen} (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 359). Aus CCl_3NO_2 und Zinkmethyl (B.).

* **Dinitrobutan** $C_4H_8O_4N_2$. 1) * ***1,1-Dinitrobutan*** $C_3H_7.CH(NO_2)_2$ (*S. 210*). *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen von Hexanon(2) mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 243).

Chlornitrobutan $C_4H_8O_2NCl$. 1) ***1-Chlor-2-Nitrobutan*** $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2Cl$. *B.* Aus Nitrobutylalkohol und PCl_5 (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Gelbgrüne Flüssigkeit. Kp_{760}: 190°. D^{21}: 1,165.

2) ***1-Chlor-1-Nitro-2-Methylpropan, Isobutylidennitrochlorid*** $(CH_3)_2CH.CHCl.NO_2$. *Darst.* In eine alkalische Lösung von 1-Nitromethylpropan wird Chlor geleitet (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{750}: 151—152°. D^{13}: 1,147.

* **Bromnitrobutan** $C_4H_8O_2NBr$ (*S. 210*). 3) ***2,2-Bromnitrobutan*** $CH_3.CBr(NO_2).C_2H_5$. — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 173—176°. D^0: 1,5364 (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 374).

Verbindung $(C_4H_8O_3N_2)_2$. *B.* Aus Dimethyläthylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ und N_2O_5 (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Schmelzp.: 133—134°. Farblose, pseudomonokline Prismen, unlöslich in Wasser.

5. * Derivate der Pentane C_5H_{10} (*S. 210—211*).

* **Nitropentan** $C_5H_{11}O_2N$. 1) * ***4-Nitro-2-Methylbutan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NO_2$ (*S. 210*). $D^{20}{}_4$: 0,9605. Kp_{21}: 64—65°. $Kp_{755,5}$: 164°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216.

2) ***3-Nitropentan*** $C_2H_5.CH(NO_2).C_2H_5$. *B.* Aus $CCl_3(NO_2)$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 380). — Flüssig. Kp_{746}: 152—155°. D^0: 0,9575.

3) ***2-Nitro-2-Methylbutan*** $(CH_3)_2C(NO_2).C_2H_5$. *B.* Bei 2-wöchentlichem Stehen von $CH_3.CBr(NO_2).CH_3$ mit $Zn(C_2H_5)_2$ und Zerlegen des Productes durch Wasser (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 368). Entsteht auch aus $CH_3.CBr(NO_2).C_2H_5$ und $Zn(CH_3)_2$ (BEWAD). — Flüssig. Kp_{748}: 149—151°. D^0: 0,9783.

* **Dinitropentan** $C_5H_{10}O_4N_2$ (*S. 210—211*). 2) * ***Amylennitrosat (Amylennitrit)*** $(CH_3)_2C(NO_3).C(NOH).CH_3$ (*S. 211*). *B.* Aus Trimethyläthylen und N_2O_5 (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064).

3) ***2,2-Dinitropentan*** $CH_3.C(NO_2)_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus 4,4 g Aethyl-Propylpseudonitrol (s. u.), gelöst in 35 g Eisessig, und 8 g CrO_3 (BORN, *B.* **29**, 95). — Campherartig riechendes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{723}: 207,5—209,5°.

4) ***3,3-Dinitropentan*** $C_2H_5.C(NO_2)_2.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen bei 35°, während einer Stunde, von 1,4 g CrO_3 in die Lösung von 0,75 g s-Amylpseudonitrol (s. S. 66) in 6 g Eisessig (BORN, *B.* **29**, 93). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{723}: 207—208° (fast unzersetzt).

5) ***3,3-Dinitro-2-Methylbutan*** $CH_3.C(NO_2)_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,7 g a-Dimethyl-Propylpseudonitrol, gelöst in 13,5 g Eisessig, und 3,82 g CrO_3 (BORN, *B.* **29**, 96). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{724}: 205—207°.

*Nitrosonitropentane $C_5H_{10}O_3N_2$. 1) * ***s-Amylpseudonitrol*** $(C_2H_5)_2C(NO).NO_2$ (*S. 211*). Mit CrO_3 und Eisessig entsteht 3,3-Dinitropropan.

2) ***Aethyl-Propylpseudonitrol*** $CH_3.C(NO)(NO_2).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Entsteht neben einer bei 299—300° schmelzenden Verbindung durch 2-stdg. Stehen unter Kühlung, bei Lichtabschluss, von 1 g Methylpropylketoxim, gelöst in 20 g Aether, mit 0,68 g NO_2 (BORN, *B.* **29**, 94). — Tiefblaues Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzt sich bei 59°, wie auch schon beim Stehen.

3) ***a-Dimethyl-Propylpseudonitrol*** $CH_3.C(NO)(NO_2).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 0,5 g Methylisopropylketoxim, gelöst in 10 g Aether, und 0,33 g NO_2, bei Lichtabschluss und unter Kühlung (BORN. *B.* **29**, 95). — Blaues Oel. Zersetzt sich bei 60°.

Chlornitroisopentan $C_5H_{10}O_2NCl = CH_2Cl.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Nitroisobutylcarbinol und PCl_3 (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{758}: 165° bis 170°. D_{15}: 1,0416.

3,3-Bromnitropentan $C_5H_{10}O_2NBr = CBr(NO_2)(C_2H_5)_2$. — Flüssig. D^0: 1,4562 (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 379).

6. *Derivate der Hexane C_6H_{14} (*S. 211*).

*Nitrohexan $C_6H_{13}O_2N$ (*S. 211*). 1) * ***2-Nitrohexan*** $C_4H_9.CH(NO_2).CH_3$ (*S. 211*). *B.* {Beim Erhitzen von Normalhexan u. s. w. auf 135°} (KONOWALOW, *Ж.* **26**, 476). — Kp: 176° (corr.). $D^{20}{}_0$: 0,9357. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 418. Leicht löslich in kochender conc. Kalilauge.

2) ***Primäres Nitrohexan, 1-Nitrohexan*** $CH_3.(CH_2)_4.CH_2.NO_2$. *B.* Durch Kochen von Normalhexan mit rauchender Salpetersäure; man trennt von dem gleichzeitig entstehenden Dinitrohexan durch Abdestilliren mit Dampf (WORSTALL, *Am.* **20**, 207; **21**, 219). — Hellgelbes Oel von ätherischem Geruch, Kp: 180—181°, D^{17}: 0,9605; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in wässerigen, leicht löslich in alkoholischen Alkalien mit rother Farbe. Giebt die Nitrolsäurereaction und wird durch Eisenfeile und Essigsäure zu primärem Hexylamin reducirt. Giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° Hexansäure. — $Na.C_6H_{12}O_2N$. Weiss. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

3) ***3-Nitro-3-Methylpentan*** $(C_2H_5)_2C(NO_2).CH_3$. *B.* Aus $CH_3.CBr_2.NO_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 375). — Kp_{749}: 170—172°. D^0: 0,9775.

4) ***2-Nitro-2,3-Dimethylbutan*** $(CH_3)_2C(NO_2).CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen auf 125° von je 6 g 2,3-Dimethylbutan mit Salpetersäure (D: 1,075) (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 498). — Erstarrt bei 0° zu Schuppen, die bei 5—7° schmelzen. Kp: 170—174°. $D^{20}{}_0$: 0,9614. Unlöslich in conc. Kalilauge.

5) ***3-Nitro-2,2-Dimethylbutan*** $CH_3.CH(NO_2).C(CH_3)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf 2,2-Dimethylbutan (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1446, 1449). — Krystallmasse von campherähnlichem Geruch. Schmelzp.: 40°. Kp_{748}: 167,5—167,8°. Sehr leicht löslich. Verflüchtigt sich an der Luft.

*Dinitrohexan $C_6H_{12}O_4N_2$. * ***1,1-Dinitrohexan*** $C_5H_{11}.CH(NO_2)_2$ (*S. 211*). *B.* Beim Kochen von 5 g Oenanthaldehyd mit Salpetersäure (20 %) (PONZIO, *J. pr.* [2] **53**, 432). Aus Normalhexan durch Salpetersäure neben Nitrohexan; bleibt bei der Dampfdestillation zurück (WORSTALL, *Am.* **20**, 208; **21**, 222). — Klares, gelbes, süsslich riechendes Oel von saurem Charakter; zersetzt sich bei der Destillation; schwerer als Wasser, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in wässerigen, leicht in alkoholischen Alkalien mit rother Farbe. — $K.C_6H_{11}N_2O_4$. Gelbe, glänzende Blättchen aus Alkohol (P.).

Verbindung $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO).C(O.NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in wechselnder Menge, je nach der Einwirkungsart neben $C_6H_{12}O_5N_2$ und $C_6H_{12}O_6N_2$ (Salpetersäureester des Tetramethyläthylenglykols, s. Spl. zu S. 325), bei der Reaction zwischen Tetramethyläthylen und N_2O_5 und neben $C_6H_{12}O_5N_2$ bei der Einwirkung von N_2O_4 auf Tetramethyläthylen (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Pseudomonokline Krystalle, welche bei 170—180° sublimiren. Bei der Reduction entsteht das Amin $(CH_3)_2C(NH_2).C(CH_3)_2.OH$.

Verbindung $C_6H_{12}O_5N_2 = (CH_3)_2C(NO_2).C(ONO_2)(CH_3)_2$ (?) *B.* Bei der Einwirkung von N_2O_4 oder N_2O_5 auf Tetramethyläthylen (neben $C_6H_{12}O_4N_2$, und im letzteren Falle auch $C_6H_{12}O_6N_2$) (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Schmelzp.: 88—89°.

Trinitrohexan $C_6H_{11}O_6N_3$. 1) ***2-Methyl-2,3,3-Trinitropentan*** $(CH_3)_2C(NO_2).C(NO_2)_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Dimethylpropylmethan und HNO_3 (D: 1,52) (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 47; *C.* **1899** I, 1065; *B.* **32**, 1443). — Schmelzp.: 95°. Plättchen und Nadeln (aus Ligroïn und heissem Alkohol).

2) ***Trinitroverbindung des Isohexan*** $C_6H_{11}(NO_2)_3$. *B.* Aus Isohexan durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 930). — Hexagonale Tafeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 85,5—86,0°.

2,2-Bromnitrohexan $C_6H_{12}O_2NBr = C_4H_9.CBr(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 2-Nitrohexan, gelöst in Kalilauge und Brom (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 477). — Flüssig. D^0: 1,3804. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 419.

7. * Derivate der Heptane C_7H_{16} (*S. 211*).

* **Nitroheptan** $C_7H_{15}O_2N$ (*S. 211*). 1) * ***2-Nitroheptan*** $C_5H_{11}.CH(NO_2).CH_3$ (*S. 211*). *B.* Bei 5—9 stdg. Erhitzen auf 130° von Heptan mit HNO_3 (D: 1,075) (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 481; vgl. BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* **13**, 2029). — Flüssig. Kp: 194—198° (nicht ganz unzersetzt). D^0: 0,9466 (K.). Brechungsindex: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 418. Löslich in conc. warmer Kalilauge.

2) ***Primäres Nitroheptan, 1-Nitroheptan*** $C_6H_{13}.CH_2.NO_2$. *B.* Aus Normalheptan durch Kochen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 210; **21**, 223). — Hellgelbes Oel. Kp: 193—195°. D^{17}: 0,9476; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt die Nitrolsäurereaction, wird durch Eisenfeile und Essigsäure zu primärem Heptylamin reducirt. — $C_7H_{14}O_2N.Na$. Hellgelb, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

3) ***3-Nitro-3-Aethylpentan*** $(C_2H_5)_3C(NO_2)$. *B.* Aus $CCl_3(NO_2)$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 377). — Flüssig. Kp: 185—190°. D^0: 0,9549.

Dinitroheptan $C_7H_{14}O_4N_2$. 1) ***Primäres 1,1-Dinitroheptan*** $CH_3.(CH_2)_5.CH(NO_2)_2$. *B.* Aus Normalheptan durch Kochen mit HNO_3 oder Salpeter-Schwefelsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 211; **21**, 226). — Hellgelbes Oel. Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; färbt sich mit Alkalien tief roth. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin und Ammoniak. — $C_7H_{13}O_4N_2.Na$. Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

2) ***4,4-Dinitroheptan*** $C_3H_7.C(NO_2)_2.C_3H_7$. *B.* Entsteht neben Butyron aus s-Diäthyl-Propylpseudonitrol und CrO_3 und Eisessig (BORN, *B.* **29**, 97). — Oel. Kp: 220—221°.

3) ***3,3-Dinitro-2,4-Dimethylpentan*** $(CH_3)_2CH.C(NO_2)_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4,2 g s-Tetramethyl-Propylpseudonitrol, gelöst in Eisessig, und 2,15 g CrO_3 (BORN, *B.* **29**, 99). — Kp_{717}: 203—207° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{15}: 107—109°.

4) ***2,2-Dinitro-3-Aethylpentan*** $CH_3.C(NO_2)_2.CH(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von a-Diäthyl-Propylpseudonitrol mit CrO_3 und Eisessig (BORN, *B.* **29**, 100). — Hellgelbes Oel. Kp_{722}: 211—219°. Riecht stark nach Campher.

Trinitroisoheptan $C_7H_{13}O_6N_3 = C_7H_{13}(NO_2)_3$. *B.* Aus Isoheptan durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 931). — Tafeln (aus Wasser, Alkohol und Aether). Schmelzp.: 194°.

Bromnitroheptan $C_7H_{14}O_2NBr$. 1) ***1-Brom-1-Nitroheptan*** $CH_3.(CH_2)_5.CHBr.NO_2$. *B.* Aus Nitroheptannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 224). — Fast farbloses Oel von durchdringendem, beissendem Geruch.

2) ***2-Brom-2-Nitroheptan*** $C_5H_{11}.CBr(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 2-Nitroheptan, gelöst in Kalilauge, und Brom (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 483). — Flüssig. D^0: 1,3363. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 419.

Bromdinitroheptan $C_7H_{13}O_4N_2Br = CH_3.(CH_2)_5.CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitroheptannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 227). — Hellgelbes, schweres Oel von durchdringendem Geruch.

Nitrosonitroheptane $C_7H_{14}O_3N_2$. 1) ***s-Diäthyl-Propylpseudonitrol*** $C_2H_5.CH_2.C(NO)(NO_2).CH_2.C_2H_5$. *B.* Aus 15 g Butyronoxim, gelöst in 250 g Aether, und 8,02 g NO_2 unter Kühlung und bei Lichtabschluss (BORN, *B.* **29**, 96). — Rhomboëder. Schmelzp.: 72—73° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether. Mit CrO_3 und Eisessig entstehen 4,4-Dinitroheptan und Butyron. Beim Behandeln mit NH_3O entsteht Butyronoxim.

2) ***s-Tetramethyl-Propylpseudonitrol*** $[(CH_3)_2CH]_2C(NO)(NO_2)$. *B.* Aus 1,5 g Diisopropylketoxim, gelöst in 25 g Aether, und 0,76 g NO_2 unter Kühlung und bei Licht-

abschluss (BORN, *B.* **29**, 99). — Nicht erstarrendes, blaues Oel. Zersetzt sich bei 54°. Mit CrO_3 und Eisessig entstehen 3,3-Dinitro-2,4-Dimethylpentan und Isobutyron.

8. *Derivate der Oktane C_8H_{18} (*S. 211*).

*Nitrooktan $C_8H_{17}O_2N$ (*S. 211*). 1) ****1-Nitrooktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_2.NO_2$ (*S. 211*). *Identisch mit dem Nitrooktan von Eichler, s. Hptw. I, S. 211. B.* Aus Normaloktan durch Kochen mit HNO_3 (D: 1,14) (WORSTALL, *Am.* **20**, 213; **21**, 228). — Hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 206—210° (unter geringer Zersetzung). D^{20}: 0,9346. — $C_8H_{16}O_2N.Na$. Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

2) ***2-Nitrooktan*** $C_6H_{13}.CH(NO_2).CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Oktan mit HNO_3 (D: 1,075) auf 130° (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 491). — Kp_{40}: 123—124°. Kp: 210—212° (nicht unzersetzt). D^0: 0,93645. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 418.

3) ***Tertiäres Nitrodiisobutyl, 2-Nitro-2,5-Dimethylhexan*** $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Dinitrodiisobutyl aus Diisobutyl und HNO_3 (D: 1,075) bei 105—110° (KONOWALOW, *B.* **28**, 1853). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{755}: 201° bis 202°. D^0_0: 0,9396. D^{20}_0: 0,9205. Molekulares Brechungsvermögen: 44,76. Löslich in Alkalien. Bei der Reduction entsteht Diisobutylamin und eine Verbindung vom Schmelzp. 125—126°

Dinitrooktan $C_8H_{16}O_4N_2$. 1) ***1,1-Dinitrooktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CH(NO_2)_2$. *B.* Aus Normaloktan durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 214; **21**, 231). — Gelbes Oel. Leicht zersetzlich beim Erhitzen. D^{23}: 1,0638. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak und Oktansäure. — $C_8H_{15}O_4N_2.Na$. Rothes Pulver, löslich in Alkohol und Wasser.

2) ***2,2-Dinitrooktan*** $CH_3.C(NO_2)_2.CH_2.C_5H_{11}$. *B.* Bei der Oxydation von Amyl-Propylpseudonitrol mit CrO_3 (+ Eisessig) (BORN, *B.* **29**, 102). — Bräunliches Oel. Kp: 220° (unter theilweiser Zersetzung).

3) ***Dinitrodiisobutyl, 2,5-Dinitro-2,5-Dimethylhexan*** $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CH_2.C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus tertiärem Nitrodiisobutyl und HNO_3 (D: 1,075) bei 120—125° (KONOWALOW, *B.* **28**, 1854). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 124—125°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Alkalien. Bei der Reduction mit Zink + Essigsäure entsteht das entsprechende Diamin.

Trinitrodiisobutyl $C_8H_{15}O_6N_3 = C_8H_{15}(NO_2)_3$. *B.* Aus Diisobutyl durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 932). — Grosse farblose Tafeln aus Benzol und Petroleumäther. Schmelzp.: 91°.

Bromnitrooktan $C_8H_{16}O_2NBr$. 1) ***1-Brom-1-Nitrooktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CHBr.NO_2$. *B.* Aus Nitrooktannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 229). — Gelbes schweres Oel. Von durchdringendem Geruch.

2) ***2-Brom-2-Nitrooktan*** $C_6H_{13}.CBr(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 2-Nitrooktan, gelöst in Kalilauge, und Brom (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 493). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 133—138° unter 30—35 mm. D^{21}_0: 1,2608. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 419.

Amyl-Propylpseudonitrol $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3.C(NO)(NO_2).CH_2.C_5H_{11}$. *B.* Aus 0,7 g Methylhexylketoxim, gelöst in 15 g Aether, und 0,35 g NO_2 (BORN, *B.* **29**, 101). — Blaues Oel. Erstarrt im Kältegemisch. Zersetzt sich bei 53—55°.

9. Derivate der Nonane C_9H_{20}.

1-Nitrononan $C_9H_{19}O_2N = CH_3.(CH_2)_7.CH_2.NO_2$. *B.* Beim Kochen von Nonan mit Salpetersäure (D: 1,080) (WORSTALL, *Am.* **21**, 233). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp: 215° bis 218° unter Zersetzung. D^{17}: 0,9227. — $C_9H_{18}O_2N.Na$. Gelbe Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dinitrononan $C_9H_{18}O_4N_2 = C_9H_{18}(NO_2)_2$. *Identisch mit Stickoxydpelargonsäure s. Hptw. Bd. I, S. 438.*

1,1-Bromnitrononan $C_9H_{18}O_2NBr = CH_3.(CH_2)_7.CHBr.NO_2$. *B.* Aus Nitrononan-Natrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 234). — Gelbes schweres Oel von durchdringendem Geruch.

1-Brom-1,1-Dinitrononan $C_9H_{17}O_4N_2Br = CH_3.(CH_2)_7.CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitrononannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 236). — Schwere gelbe Flüssigkeit.

10. Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$.

Nitrodekan $C_{10}H_{21}O_2N$. 1) ***Nitrodiisoamyl, 2-Nitro-2,7-Dimethyloktan*** $(CH_3)_2C(NO_2).[CH_2]_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Dinitrodiisoamyl (?) aus Diisoamyl und HNO_3 (D: 1,075) bei 105° (KONOWALOW, *Ж.* **28**, 1855). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{749}: 235—237° (unter Zersetzung). $Kp_{22,5}$: 125° (fast unzersetzt). $D^{20}{}_4$: 0,9092. Brechungscoëfficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 418. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter H_2SO_4, unter Kühlung, scheidet sich die flüssige labile Modification aus (KONOWALOW, *B.* **29**, 2198).

2) ***Nitrodiisoamyl, 3-(oder 4-)Nitro-2,7-Dimethyloktan*** $(CH_3)_2CH.CH(NO_2).[CH_2]_3.CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NO_2).[CH_2]_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Diisoamyl und HNO_3 (KONOWALOW, *B.* **29**, 2199). — Erstarrt nicht in Eis. Kp_{25}: 129—132°. $D^{20}{}_0$: 0,9115.

3) ***Normal-Nitrodekan*** $CH_3.(CH_2)_8.CH_2.NO_2$ (?). *B.* Durch Kochen von Dekan mit Salpetersäure (D: 1,080) (WORSTALL, *Am.* **21**, 237). — Gelbe Flüssigkeit. D^{15}: 0,9105. Nicht unzersetzt destillirbar.

Dinitrodekan $C_{10}H_{20}O_4N_2$. ***Dinitrodiisoamyl, 2,7-Dinitro-2,7-Dimethyloktan*** $(CH_3)_2C(NO_2).[CH_2]_4.C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Nitroderivaten aus Diisoamyl und HNO_3 (KONOWALOW, *B.* **29**, 2200). Aus Nitrodiisoamyl und HNO_3 (K.). — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 101,5—102°. Sublimirt bei 100°. Verbrennungswärme: K. Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr wenig in Ligroïn, leicht in Benzol.

11. Derivat des Hendekans $C_{11}H_{24}$.

Normal-Nitrohendekan $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3.(CH_2)_9.CH_2.NO_2$ (?). *B.* Durch Kochen von Hendekan mit Salpetersäure (WORSTALL, *Am.* **21**, 237). — Gelbe Flüssigkeit. D^{15}: 0,9001. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. *Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*S. 211—212*).

1. *Derivate des Aethylens C_2H_4 (*S. 211—212*).

Symmetrisches Dibromdinitroäthylen $C_2O_4N_2Br_2 = C(NO_2)Br:C(NO_2)Br$ (?). *B.* Bei der Destillation von Tribromtrinitroäthan unter 50 mm Druck (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 652). — Grosse Krystalle (aus CS_2 durch Ligroïn) oder gelbliche Nadeln (aus heissem Ligroïn) von süsslichem, stechenden Geruch. Schmelzp.: 45°. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn; leicht löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Tribromnitroäthylen $C_2O_2NBr_3 = C(NO_2)Br:CBr_2$. *B.* Aus Tribromtrinitroäthan bei der Destillation unter 50 mm Druck (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 651). Bei der Einwirkung von N_2O_3 auf Tribromäthylen (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 253). — Gelbliches, schweres, stechend riechendes Oel. Kp_{19}: 108—110°. Addirt bei 100° Brom zu einer krystallinischen Verbindung: Pentabromnitroäthan (?).

Trijodnitroäthylen $C_2O_2NJ_3 = C(NO_2)J:CJ_2$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in die ätherische Lösung von Dijodacetylen (BILTZ, *B.* **30**, 1209). — Citronengelbe, seidenglänzende, rhombische Nadeln aus $CHCl_3$ + Ligroin. Schmelzp.: 107°. Wird von alkoholischem KOH oder alkoholischer H_2SO_4 nicht verändert.

2. *Derivate des Propylens C_3H_6 (*S. 212*).

3-Nitropropen, Nitroallyl $C_3H_5O_2N = CH_2:CH.CH_2.NO_2$. *B.* Ein Gemisch aus $AgNO_2$ und Sand wird mit 10 g Allyljodid (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Aether) ¾ Stunden lang auf höchstens 40° erwärmt (V. MEYER, ASKENASY, *B.* **25**, 1701). Durch Einwirkung von Allylbromid auf Silbernitrit bei Gegenwart von viel Aether (HENRY, *C.* **1898** I, 192). — Farblose Flüssigkeit von scharfem und bitterem Geschmack. Kp_{180}: 87—89°. Kp_{760}: 125—130°. D^{21}: 1,051. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Dampfdichte-Bestimmung: H. Verflüchtigt sich mit Aetherdämpfen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erfolgt Spaltung in NH_3O und Akrylsäure (M., A.). — $Na.C_3H_4O_2N$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether in Nädelchen gefällt. Leicht löslich in Wasser. Explodirt heftig bei 200°.

Allylnitrolsäure $C_3H_4O_3N_2 = CH_2:CH.C(:NOH)(NO_2)$. *B.* Man versetzt die eiskalte Lösung von 1 g Nitropropen-Natrium in 5 ccm Wasser mit 0,7 g $NaNO_2$, gelöst in 5 ccm Wasser, und tröpfelt das eiskalte Gemisch von 1 g H_2SO_4 und 5 ccm Wasser hinzu (ASKE-

NASY, V. MEYER, *B.* **25**, 1703). Man versetzt mit verdünnter Natronlauge bis zur Rothfärbung, dann mit verdünnter H_2SO_4 bis zur Farblosigkeit, schüttelt mit $BaCO_3$. Die filtrirte Lösung wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und viermal mit $^1/_6$ Vol. Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°. Explodirt heftig bei 95°.

3,3-Bromnitropropen $C_3H_4O_2NBr = CH_2:CH.CHBr(NO_2)$. *B.* Aus Natriumnitropropen und 1 Mol.-Gew. Bromwasser (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **25**, 1708). — Stechend riechendes, nicht destillirbares Oel.

S. 212, Z. 25 v. u. statt: „$C_6H_9.NH_2$“ lies: „$C_5H_9.NH_2$“.

5. *Derivate der Hexylene C_6H_{12} (*S. 212*).

Nitrohexylen** $C_6H_{11}O_2N$. 2) ***1-Nitro-1-Methylcyclopentan $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \cdot \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>C(NO_2).CH_3$

B. Beim Nitriren des Kohlenwasserstoffes C_6H_{12} (rohes Methylcyclopentan aus kaukasischem Petroleum) (MARKOWNIKOW, KONOWALOW, *B.* **28**, 1236; MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 230; *C.* **1899** I, 1212). Durch Erwärmen von Methylcyclopentan mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 100° (KIJNER, *J. pr.* [2] **56**, 369). — Erstarrt nicht bei −15°. Kp_{40}: 92°. Kp_{755}: 177° bis 184° (unter Zersetzung). D^{20}_0: 1,0400. Brechungscoëfficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 419. Riecht campherartig.

3) ***2-Nitro-1-Methylcyclopentan*** $\begin{matrix}CH_2.CH(NO_2)\\ \cdot \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CH(CH_3)$. *B.* Neben 1-Nitro-1-Methylcyclopentan durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylcyclopentan; bildet den alkalilöslichen Theil des Nitrirungsproductes (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 238; *C.* **1899** I, 1213). — Flüssigkeit. Kp_{40}: 97—99°. Kp_{758}: 184—185° (Zersetzung). D^6_0: 1,0462. D^{20}_0: 1,0296.

Dinitrohexylen $C_6H_{10}O_4N_2$. ***3,4-Dinitro-2,3-Dimethylbuten(1)***? $CH_2(NO_2).C(NO_2)(CH_3).C(CH_3):CH_2$(?). *B.* Aus $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_2$, gelöst in stark abgekühltem Aether, und NO_2 (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 493). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 72—73°.

*S. 212, Z. 4 v. u. statt: „B. **21**“ lies: „B. **25**“.*

IV. *Alkohole (*S. 213—291*).

A. *Alkohole mit einem Atom Sauerstoff (*S. 213—258*).

Nomenclatur: Die Alkohole werden wie die zugehörigen Kohlenwasserstoffe genannt unter Zufügung der Endsilbe „ol“:

$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (1 2 3 4 5 6)	$CH_3.CH_2.\overset{CH_2(OH)}{C}H.CH_2.CH_2.CH_3$.
Hexanol(2)	3-Methylolhexan

Kryoskopisches Verhalten der Alkohole: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 249. Primäre Alkohole liefern die am stärksten ansteigenden, tertiäre Alkohole die am schwächsten ansteigenden kryoskopischen Molekularkurven.

Die Alkohole lösen bei Gegenwart von wasserfreien Chloriden — wie $SnCl_4$ —, auch von Chlorwasserstoff, metallisches Aluminium unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von *Aluminiumalkoholaten*, welche zum Theil — wie $Al(O.C_2H_5)_3$ — unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar sind (HILLYER, *Am.* **19**, 37, 597).

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} verbinden sich bei 300° mit Essigsäure zu *Essigsäure-Estern* der Alkohole (KONOWALOW, *Ph. Ch.* **2**, 380; BÉHAL, DESGREZ, *B.* **25** Ref., 463). — $C_8H_{16} + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_{17}$.

Ester tertiärer Alkohole entstehen sehr leicht, schon in der Kälte, durch Zusammenbringen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} von der Form $RR_1C:CH_2$ mit organischen Säuren und $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 439). $(CH_3)_2C:CH.CH_3 + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. Dieselben werden von Wasser zersetzt unter Bildung tertiärer Alkohole (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 359).

Einwirkung von Chlor: Cl führt Methylalkohol in ein Monochlorderivat über, aus welchem durch Wasserentziehung mittels des gebildeten HCl symmetrisches Dichlormethyloxyd entsteht. Die übrigen primären Alkohole werden durch Cl sogleich zweifach chlorirt zu

$C_nH_{2n}Cl.CHCl(OH)$. Diese Körper — durch HCl-Abgabe in monochlorirte Aldehyde übergehend — condensiren sich mit dem überschüssigen Alkohol zu Oxyden $C_nH_{2n}Cl.CHCl.O.CH_2C_nH_{2n+1}$. In alkalischer, neutraler oder schwach saurer Reactionsflüssigkeit entstehen durch Chloriren keine aldehydischen Verbindungen, sondern die den angewandten Alkoholen entsprechenden chlorirten Oxyde. In der Hitze führt die Chlorirung zu gechlorten Aldehyden und Acetalen, während nebenher durch Zersetzung des Alkohols CO- und Cl-haltige Gase auftreten (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 379). Beim Einleiten von Chlor in secundäre Alkohole $R.CH.(OH)CH_3$ entstehen gechlorte Ketone $R.CO.CCl_3$. *Brom* wirkt auf tertiäre Alkohole lebhaft ein und erzeugt Bromide $C_nH_{2n}Br_2$, neben wenig $C_nH_{2n+1}Br$ und $C_nH_{2n-1}Br_3$.

Bildungswärme der Alkohole: Berthelot, *A. ch.* [7] **6**, 5.

Geschwindigkeit der Esterificirung mit Essigsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Structur der Alkohole: Menschutkin, *B.* **30**, 2783.

Qualitativer Nachweis einwerthiger Alkohole: v. Bittò, *B.* **26** Ref., 554.

Tertiäre Alkohole liefern beim Erwärmen mit einer Lösung aus 50 g HgO, 200 ccm H_2SO_4 + 1000 ccm H_2O gelbe bis röthliche Niederschläge, welche beim Sieden in weisses Mercurosulfat übergehen. Die Reaction beruht darauf, dass die Alkohole zunächst zu Aethylenkohlenwasserstoffen dehydratisirt werden. Alkohole, welche hierzu nicht fähig sind, z. B. Triphenylcarbinol, geben daher die Reaction nicht. Die Ester der Alkohole verhalten sich, wie diese selbst (Denigès, *C. r.* **126**, 1277).

I. *Alkohole $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1}.OH$ (*S. 219—248*).

1. *Methylalkohol, Methanol $CH_4O = CH_3.OH$ (*S. 219—221*). *V.* Methylalkohol oder Ester desselben kommen im Wiesengras vor (Lieben, *M.* **19**, 353).

Nachweis. In die zu untersuchende Flüssigkeit (ca. 3 ccm) wird mehrmals eine oberflächlich oxydirte glühende Kupferspirale eingetaucht, dann wird 1 Tropfen einer 0,5 %igen Resorcinlösung zugefügt und vorsichtig mit conc. Schwefelsäure unterschichtet. Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt eine rosenrothe Zone an der Berührungsstelle auf. (Ameisensäure, secundärer und tertiärer Butylalkohol und Dimethyläthylcarbinol geben dieselbe Reaction) (Mulliken, Scudder, *Am* **21**, 267; vgl. Jandrier, *C.* **1899 I**, 1296.)

Bestimmung kleiner Mengen: Nicloux, *Bl.* [3] **17**, 839.

Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol neben Aethylalkohol. Durch Oxydation und Charakterisirung des gebildeten Methylals mittels Condensation mit Dimethylanilin: Trillat, *Bl.* [3] **19**, 984, 989; *C.* **1899** I, 641; *C. r.* **128**, 438; Wolff, *C.* **1899** II, 229. Durch Oxydation mit Chromsäure zu CO_2: Umbgrove, Franchimont, *R.* **16**, 406. Durch Verwandlung in die Jodide und Messung des specifischen Gewichts des Jodid-Gemisches: Lam, *Z. Ang.* **1898**, 125. Durch Ueberführung in Methyljodid, Dimethylanilin und Methylviolett: vgl. Prinsen-Geerligs, *Ch. Z.* **22**, 71.

Technische Prüfung des Holzgeistes (mit $CHCl_3$ und $NaHSO_3$): Barillot, *Bl.* [3] **9**, 185.

*Bestimmung von Aceton im Holzgeist (*S. 220*): {Zur Bestimmung desselben .... mit Kalilauge und Jod .... Bemerkungen zu diesem Verfahren: Collischonn, *Fr.* **29**, 563}; Geelmuyden, *Fr.* **35**, 503; Klar, *Fr.* **35**, 595; Argenson, *Bl.* [3] **15**, 1057. Robineau, Rollin (*Fr.* **33**, 87) versetzen die Acetonlösung mit NaJ und Natronlauge und titriren mit NaClO. Verfahren dabei: Squibb, *Am. Soc.* **18**, 1073; Kebler, *Am. Soc.* **19**, 316.

*Nachweis und Bestimmung von Methylverbindungen (Methoxyl-Bestimmung) (*S. 220*). Gregor (*M.* **19**, 116) empfiehlt für die Füllung des Geisler'schen Kaliapparats statt Phosphor und Wasser eine Kaliumcarbonat-haltige Lösung von arseniger Säure; ferner empfiehlt er, die alkoholische Silbernitratlösung mit Salpetersäure anzusäuern.

Methylalkohol ist im Allgemeinen weniger oxydirbar als Aethylalkohol (Bruyn, *B.* **26**, 268). Schmelzp.: — 94,9° (Ladenburg, Krügel, *B.* **32**, 1821). Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Latente Verdampfungswärme: 292,22 (Jahn, *Ph. Ch.* **11**, 790). Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27 I**, 47, 58. Dielektricitätsconstante: Dewar, Fleming, *C.* **1897** II, 564; Abegg, Seitz, *Ph. Ch.* **29**, 246. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 316. Elektromagnetische Drehung = 1,624 (Schönrock, *Ph. Ch.* **11**, 785). Elektrolytische Dissociation: Carrara, *G.* **27**, [1] 422.

Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 616. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: Hemptinne, *Ph. Ch.* **25**, 285. Beim Einleiten von feuchtem Chlor in abgekühlten, reinen Methyl-

alkohol entstehen: Methanal, Oxymethylen, Dichlormethyläther $(CH_2Cl)_2O$, HCl und CO (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 294). Blankes Magnesium löst sich in absolutem Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwickelung zu $Mg(OCH_3)_2 + 3CH_3.OH$ (Szarvasy, *B.* **30**, 808). Methylalkohol reagirt energisch auf Magnesiumnitrid Mg_3N_2 unter Bildung von Ammoniak und Trimethylamin (Szarvasy, *B.* **30**, 305).

Additionsproducte: *Hydrat* $CH_4O + 2H_2O$ (Forcrand, *A. ch.* [6] **27**, 547).

Alkoholate. $CH_3O.Mg(OH)$. *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von $CH_3(OH)$ auf Mg_3N_2 bei niederer Temperatur neben NH_3 und $N(CH_3)_3$ (Szarvasy, *B.* **30**, 307). Weisser, sehr hygroskopischer Körper; verwandelt sich an der Luft oder auf Zusatz von Wasser in $Mg(OH)_2$; beim Erhitzen im Vacuum tritt Zerfall in MgO, CO und H ein. — $Mg(OCH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Mg mit absolutem Methylalkohol auf 200°. Aus der Verbindung $Mg(OCH_3)_2 + 3CH_3.OH$ durch Erwärmen auf 40—50° (Szarvasy, *B.* **30**, 807). Amorph, fast unlöslich in Methylalkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von CO, CH_4 und H. Addirt in methylalkoholischer Lösung CO_2 und SO_2 zu methylkohlensaurem bezw. methylschwefligsaurem Mg (Szarvasy, *B.* **30**, 1836). — $Mg(OCH_3)_2 + 3CH_3.OH$. *B.* Durch Auflösen von Mg in absolutem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Szarvasy, *B.* **30**, 808). Durchsichtige Säulchen; löslich in Alkohol, Benzol; 100 Thle. Methylalkohol lösen 8,5 Thle. Der Krystallalkohol entweicht bei 40—50°.

2. *Aethylalkohol, Aethanol $C_2H_6O = CH_3.CH_2.OH$ (*S. 221—228*). *V.* Findet sich in frischen Pflanzenblättern (Berthelot, *C. r.* **128**, 1366; vgl. auch Devaux, *C. r.* **128**, 1348). — *B.* Bei der Elektrolyse der gemischten Lösungen von essigsaurem Kalium (am + Pol) und glykolsaurem Kalium (am — Pol) (Miller, Hofer, Reindel, *B.* **28**, 2437). Untersuchungen darüber, welche organischen Verbindungen der Hefe als Kohlenstoffnahrung bei der alkoholischen Gährung dienen können, vgl. Bokorny, *D.* **303**, 115, 140, 167. Durch Zersetzung von gährfähigen Zuckerarten vermittelst des aus Hefe durch starken Druck erhaltenen Presssaftes (vgl. Spl. zu S. 1036) (Buchner, *B.* **30**, 117).

*S. 222, Z. 14 v. o. statt: „Hennel, P. 14, 282“ lies: „Berthelot, A. ch. [3] **43**, 385; C. r. **128**, 862“.*

Darst. Zur Darstellung von absolutem Alkohol destillirt man 90—95%igen Alkohol über Calciumcarbid; zur Entfernung des Acetylens wird das Destillat mit getrocknetem Kupfersulfat geschüttelt und rectificirt (Yvon, *C. r.* **125**, 1181; vgl. auch Ostermayer, *C.* **1898** I, 658).

Nachweis von Wasser in Alkohol. Wasserhaltiger Alkohol entwickelt mit Calciumcarbid Gasblasen von Acetylen, wasserfreier nicht (Y.).

Aethylalkohol geht in flüssiger Luft zunächst in eine amorphe, durchsichtige Substanz über, die bei langsamer Erwärmung erst zähflüssig, dann undurchsichtig und krystallinisch wird. Schmelzp.: —112,3° (Ladenburg, *B.* **31**, 1968; Ladenburg, Krügel, *B.* **32**, 1821). Dichtigkeitsmaximum des wässerigen Alkohols: Coppet, *Bl.* [3] **9**, 60. Molekularbrechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 168. Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Kompressibilität: Gilbault, *Ph. Ch.* **24**, 385. Latente Verdampfungswärme: 229,04 (Jahn, *Ph. Ch.* **11**, 790). Molekulare Verbrennungswärme: 325,1 Cal. (Berthelot, Matignon, *A. ch.* [6] **27**, 313). Specifische Wärme, Verdampfungswärme: Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289. Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 601. Kryoskopisches Verhalten in Anilin-Lösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 48. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 316. Dielektricitätsconstante: Abegg, *W.* **60**, 56; Dewar, Fleming, *C.* **1897** II, 564; **1898** I, 546; Abegg, Seitz, *Ph. Ch.* **29**, 246. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Elektromagnetische Drehung = 2,735 (Schönrock, *Ph. Ch.* **11**, 785).

Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung: Berthelot, *C. r.* **126**, 618, 693. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: Hemptinne, *Ph. Ch.* **25**, 288. — Theorie der Einwirkung von Chlor: Brochet, *Bl.* [3] **17**, 224, 228. Chlor in Alkohol geleitet, liefert Chloral, Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Trichloracetal, Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol und Dichloräthylalkohol (Altschul, V. Meyer, *B.* **26**, 2756). Bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol in neutraler Lösung entsteht zunächst Essigsäureäthylester, in Gegenwart von viel Salzsäure aber Chloracetaldehyd. Anwesenheit von Säure befördert überhaupt die Tendenz zur Bildung von Aldehyd (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 327). Beim Chloriren des Alkohols entstehen weiter $CH_2Cl.CHCl(OC_2H_5)$ und $CHCl_2.CHCl(OC_2H_5)$, die mit dem gebildeten Wasser, bezw. unverändertem Alkohol reagiren und $CH_2Cl.CH(OH).(OC_2H_5)$, bezw. $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ erzeugen u. s. w. (Brochet). — Bei 24-stdg. Erhitzen von Alkohol mit Natriumäthylat auf 210° entstehen Aethylen, Wasserstoff und Essigsäure (Guerbet, *C. r.* **128**, 1003). — Liefert bei längerem Kochen mit Quecksilberoxyd und NaOH das Oxyhexamercabid $C_2Hg_6O_4H_2$ (K. A. Hofmann, *B.* **31**, 1904).

Absoluter Alkohol wird durch Kochen mit $HgCl_2$ nicht verändert und giebt bei 120—150° nur wenig Calomel; kocht man dagegen bei Gegenwart von Natriumäthylat oder des Na-Salzes einer organischen Säure, so bildet sich eine Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ (s. Spl. zu S. 1526) (K. A. Hofmann, *B.* **32**, 871).

*Cognacöl (Weinhefenöl) (*S. 224*). D^{15}: 0,878—0,880; optische Drehung: −0° 3′ bis −0° 11′; Säurezahl: 50,9—68,6; Esterzahl: 140,9—218,6; löslich in 2 Vol. 80%igen Alkohols (Schimmel & Co., *C.* **1899** I, 1042).

Bestimmung von Fuselöl im Branntwein (*S. 224—225*). Verbesserung von Stutzer, Maul: *Fr.* **35**, 159. Verfahren von Bardy: *Bl.* [3] **7**, 685).

Trennung des Alkohols von Aldehyden u. s. w. Von Essigsäure, Aldehyden, Methyläther, Methylamin, Phenol u. s. w. kann Alkohol durch CCl_4 getrennt werden, in welchem jene Körper löslich sind (Cari, *Fr.* **35**, 219). Quantitative colorimetrische Bestimmung von Aldehyd in Alkohol mit schwefligsaurer Fuchsinlösung: Paul, *Fr.* **35**, 648.

Quantitative Alkoholbestimmung. Bestimmung in Lösungen, welche nur $^1/_{3000}$ bis $^1/_{10000}$ enthalten: Nicloux, Bauduer, *Bl.* [3] **17**, 424. Titrimetrische Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Essigsäure vgl.: Kurilow, *B.* **30**, 741. Titrimetrische Bestimmung kleiner Mengen: man erhitzt mit einer Lösung von Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure von bekanntem Wirkungswerth auf 90°, entfärbt mit einer titrirten Lösung von Eisenammoniumsulfat und titrirt den Ueberschuss des letzteren mit Kaliumpermanganat zurück (Benedict, Norris, *Am. Soc.* **20**, 293; vgl. auch Cotte, *C.* **1898** I, 226).

Additionsproducte des Alkohols: $C_2H_6O + 6H_2O$ (Forcrand, *A. ch.* [6] **27**, 545). — $3C_2H_6O + H_2O + 17CO_2$. Wasserhaltiger Alkohol vereinigt sich mit festem CO_2 zu der Verbindung $H_2O + 3C_2H_6O + 17CO_2$; aus wasserfreiem Alkohol und flüssiger Kohlensäure bildet sich Kohlensäuremonoäthylester (Hempel, Seidel, *B.* **31**, 3000). — $CaBr_2.3C_2H_6O$. Tafeln (Roques, *Bl.* **13**, 716).

Alkoholate: *Natriumäthylat. Liefert mit S_2Cl_2 den Ester $S_2(OC_2H_5)_2$. — {CaO verbindet sich langsamer mit Alkohol als BaO. Die Verbindung} $4C_2H_6O + 3CaO$ (Forcrand, *Bl.* [3] **13**, 658) {ist aber beständiger als die Barytverbindung ...} — $4C_2H_6O + 3BaO$ (Forcrand, *Bl.* [3] **13**, 658). Diese Formel ist anstatt $Ba(C_2H_5O)_2$ zu setzen, s. Hptw. I, 228 Z. 18 v. o. — *Aluminiumäthylat entsteht auch beim Eintragen von 5 g Aluminiumschnitzel in die Lösung von 1 ccm $SnCl_4$ in 50 ccm absoluten Alkohol (Hillyer, Crooker, *Am.* **19**, 41). Es ist ein bei 135° schmelzendes Gummi, das bei 235—245° unter 23 mm siedet.

3. *Alkohole C_3H_8O (*S. 228—230*).

1) ****Normaler (primärer) Propylalkohol, Propanol (1)*** (*S. 228*). *B.* Aus Allylalkohol durch Reduction mit Aluminiumspähnen in 25%iger Kalilauge (Speranski, *Ж.* **31**, 423; *C.* **1899** II, 181). — Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 251. Dielektricitätsconstante: Abegg, Seitz, *Ph. Ch.* **29**, 245. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 316; Eykmann, *R.* **12**, 277. Elektromagnetische Drehung: 3,756 (Schönrock, *Ph. Ch.* **11**, 785). — Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 620. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: Hemptinne, *Ph. Ch.* **25**, 291. Bei anhaltendem Chloriren in der Kälte und an der Sonne entsteht 1,2-Dichlorpropyläther und etwas 2-Chlorpropanol. Beim Eintragen von Jod in Natriumpropylat entstehen CHJ_3 und ein Oel $C_9H_{20}O_3 = CH_3.CH(OC_3H_7).CH(OH).(OC_3H_7)$? ($Kp_{27-28}$: 111—114°) (Kessler, *J. pr.* [2] **48**, 237). Brom oxydirt den Propylalkohol zu Dibrompropionaldehyd. Propylalkohol liefert beim Kochen mit NaOH und gelbem HgO ein gelbes, gegen NH_3 und NaOH beständiges Mercabid, das beim Erhitzen heftig explodirt und mit KCN-Lösung ein gelbes Cyanid ergiebt (K. A. Hofmann, *B.* **31**, 1908). Beim längeren Erhitzen mit Fehling'scher Lösung auf 240° entsteht Milchsäure und Aethylenmilchsäure.

*$Al(OC_3H_7)_3$. *B.* Aus Aluminium und Propylalkohol in Gegenwart von Zinnchlorid; man destillirt das Product unter vermindertem Druck (Hillyer, *Am.* **19**, 601). — Gelbliche Masse. Schmelzp.: 65°. Kp_{15}: 235—255°. Kp_{20}: 257—262°.

2) ****Secundärer Propylalkohol, Propanol(2)*** $CH_3.CH(OH).CH_3$ (*S. 229*). Kp: 82,04° (Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289). Kp_{760}: 82,1°. D^4_4: 0,7982. D^{15}_{15}: 0,7903. D^{15}_{15} der wässerigen Lösung mit 75—100% Alkohol: Thorpe, *Soc.* **71**, 920. Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Kryoskopisches

Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 256. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* **66**, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Elektromagnetische Drehung: 3,966 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785). — Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 620. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 291. Giebt durch Einwirkung von Chlor unsymmetrisches Tetrachloraceton (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 134). Mit Brom entstehen a-Tribromaceton, Aceton, secundäres Propylbromid u. s. w.

*Hydrate: Hydrate des Isopropylalkohols existiren nach THORPE, *Soc.* **71**, 920, nicht.

4. *Alkohole $C_4H_{10}O$ (*S. 230—232*).

1) **Normaler Butylalkohol, Butanol(1)** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 230*). *B.* Beim Behandeln von Methylcyclopropan mit Vitriolöl u. s. w. (DEMJANOW, *B.* **28**, 23). Ueber Beschaffung des zur butylalkoholischen Gährung des Glycerins nöthigen Bacillus butylicus vgl.: EMMERLING, *B.* **30**, 451. — Kp: 117,02°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. D^{20}_4: 0,80978. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 628, 646. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 278. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 251. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* **66**, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. — Brom erzeugt Brombutyraldehyd.

2) ***Secundärer Butylalkohol, Butanol (2)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_3$ (*S. 230*). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 256. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* **66**, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

3) ***Isobutylalkohol, 2-Methyl-Propanol (1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ (*S. 231*). Kp: 107,53°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Kryoskopisches Verhalten: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** [1], 49, 59; W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 251. Elektromagnetische Drehung: 4,827 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785). Dielektricitätsconstante: ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 245. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 317. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. — Brom erzeugt Isobutylbromid, Isobutylisobutyrat und Brom-Isobutyraldehyd. Beim Einleiten von Chlor in erhitzten Isobutylalkohol entstehen: α-Chlorisobuttersäure-Isobutylester, α,β-Dichlorisobuttersäure-Isobutylester, Monochlor- und Dichlor-Isobutyraldehyd, CO, CO_2, CH_3Cl, Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure, Methakrylsäure u. s. w. (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 363). Bei anhaltendem Chloriren von wässerigem Isobutylalkohol entstehen α-Chlorisobuttersäure-Isobutylester und Isobuttersäure (BR.). Beim Einleiten von Chlor in wasserfreien Isobutylalkohol am Lichte und in der Kälte entsteht 1,2-Dichlorisobutyläther. — Isobutylalkohol giebt beim Erhitzen mit Natriumisobutylat auf 210—215° (im Rohr) wenig Isobuttersäure (GUERBET, *C. r.* **128**, 1004).

4) ***Tertiärer Butylalkohol, 2-Methylpropanol(2)*** $(CH_3)_3C.OH$ (*S. 231*). Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *W.* **66**, 489. D^0_4: 0,80716. Ausdehnung $= 1 + 0{,}00131261.t - 0{,}0_588155.t^2 + 0{,}0_73612087.t^3$ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 279). Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Kryoskopisches Verhalten: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 59; W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 256. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* **66**, 398. — Giebt beim Kochen mit einer Lösung von $HgNO_3$ eine Verbindung $C_4H_8(HgNO_3)(Hg_2NO_3)$ (s. S. 17, Z. 15 v. u.) (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 143). Giebt mit einer Lösung von 50 g HgO, 200 ccm H_2SO_4, 1000 ccm H_2O beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von der Formel $(SO_4<^{Hg}_{Hg}>O)_3C_4H_8$, der beim Sieden in Mercurosulfat übergeht und identisch mit dem aus Methylpropen in gleicher Weise erhaltenen Niederschlag (s. S. 17, Z. 12 v. u.) ist (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1278). Brom erzeugt Isobutylenbromid $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$ (ETARD, *B.* **25** Ref., 501). — $Na.C_4H_9O$. Lösungswärme: FORCRAND, *Bl.* [3] **7**, 672.

S. 231, Z. 17 v. u. statt: „Linnemann" lies: „Linnemann, A. **162**, *25".*

5. *Alkohole $C_5H_{12}O$ (*S. 232—234*).

1) ***Normaler Amylalkohol, Pentanol(1)*** $CH_3.(CH_2)_3.CH_2.OH$ (*S. 232*). *B.* Aus 1-Aminopentan und HNO_2 (GARTENMEISTER, *A.* **233**, 253).

4) ***Isoamylalkohol, 2-Methylbutanol(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 232*). *V.* Im Holztheeröl (LOOFT, *A.* **275**, 369). — Technisches Fuselöl enthält Pyridin, 2,5-Dimethylpyrazin, Pyrazin(?) und Methylpyrazin(?) (BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 224). Nichtbildung des Isoamylalkohols bei der Gährung durch Reinculturen von elliptischer Hefe: GENTIL, *C.* **1897** II, 623.

Kp: 130,11° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289). D°: 0,8269. Ausdehnung = 1 + 0,00106608. t + 0,0₅176432.t².+ 0,0₇141189.t³ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 280). 1000 ccm Wasser lösen 32,84 ccm Amylalkohol; 1000 ccm Amylalkohol nehmen 22,14 ccm Wasser auf (HERZ, *B.* **31**, 2671). Lösungsvermögen für Wasserstoff und gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe: FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 592. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 251. Dielektricitätsconstante: ABEGG, *W.* **60**, 56; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; **1898** I, 546; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 245. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Elektromagnetische Drehung: 5,886 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785). — Brom erzeugt Isoamylbromid, Brom- und Dibrom-Isovaleraldehyd. Mit Brom und Kalilauge entstehen Isovaleriansäure und CBr_4 (ETARD, *B.* **25** Ref., 501). Isoamylalkohol bildet mit $SnBr_4$ unter Abspaltung von HBr die Verbindung $SnBr_3.OC_5H_{11}.OHC_5H_{11}$ (weisse, krystallinische, lösliche, zersetzliche Masse) (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 106). Wird durch die Luft, welche er absorbirt, langsam unter Bildung von Valeraldehyd oxydirt (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 591). Zur Einwirkung von Chlorzink vgl. auch: WALTHER, *J. pr.* [2] **59**, 41. Beim längeren Kochen von Amylalkohol mit Natriumamylat entstehen reichlich Isovaleriansäure und ein Alkohol $C_{10}H_{22}O$, in geringerer Menge der Isovaleriansäureester des Alkohols $C_{10}H_{22}O$ und die diesem Alkohol entsprechende Säure $C_{10}H_{20}O_2$ (GUERBET, *C. r.* **128**, 511, 1002).

6) ****Dimethyläthylcarbinol, 2-Methylbutanol(2)*** $(CH_3)_2C(OH).C_2H_5$ (*S.* 233). *B.* Beim Erwärmen von $(CH_3)_3C.CH_2.NH_2.HCl$, gelöst in Wasser, mit $AgNO_2$ (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 335; FREUND, LENZE, *B.* **24**, 2519). Beim Behandeln der Chlorzink-Verbindungen des Trimethyläthylens oder des unsymmetrischen Methyläthyläthylens mit Wasser (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 354). Das Acetat entsteht aus $(CH_3)_2C:CH.CH_3$, Essigsäure und $AlCl_3$ (KONDAKOW, *Bl.* [3] **7**, 579). Entsteht neben Trimethylakrylsäure bei der Destillation von Trimethyläthylenmilchsäure mit verdünnter H_2SO_4 (GILJAROW, *Ж.* **28**, 508).

Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *W.* **66**, 487. Kp: 101,3°. D^0_4: 0,8269. Ausdehnung = 1 + 0,00106608.t + 0,0₅176432.t² + 0,0₇141189.t³ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 281). Kp: 101,81°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 256. — Die Einwirkung von Chlor im diffusen Licht bei gewöhnlicher Temperatur verläuft folgendermaassen: $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3 + Cl_2 = (CH_3)_2CCl.CHCl.CH_3 + H_2O$; $(CH_3)_2CCl.CHCl.CH_3 = (CH_3)_2C:CCl.CH_3 + HCl$; $(CH_3)_2C:CCl.CH_3 + Cl_2 = (CH_3)_2CCl.CCl_2.CH_3$; $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3 + HCl = (CH_3)_2CCl.CH_2.CH_3$. In directem Sonnenlicht reagirt Chlor unter starker Erhitzung des Alkohols; wird gekühlt, so resultirt überwiegend $(CH_3)_2CCl.CHCl.CH_3$ (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 381). Mit Brom entsteht $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$, neben wenig $CH_3.CBr(CH_2Br).C_2H_5$, $C_2H_5.CBr(CH_3)_2$ und $C_5H_9Br_3$. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Amylenhydrat entstehen $(CH_3)_2CCl.CH_2.CH_3$, $(CH_3)_2C:CCl.CH_3$, $(CH_3)_2CCl.CHCl.CH_3$ und $(CH_3)_2CCl.CCl_2.CH_3$ (BR.). Aus 2-Methyl-Butanol(2), $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ und $ZnCl_2$ entstehen $(CH_3)_2CCl.C_2H_5$ und Diamylen.

7) ****Activer Amylalkohol, 2-Methylbutanol(1)*** $CH_2(OH).CH(CH_3).CH_2.CH_3$ (*S.* 233).

a) l-Amylalkohol. *V.* Findet sich im käuflichen Amylalkohol, welcher im Wesentlichen ein Gemisch von Isoamylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2(OH)$ (inactiv) und linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2(OH)$ ist. Zur Trennung sind die folgenden beiden Methoden angegeben: a) Man verwandelt den käuflichen Amylalkohol durch concentrirte Schwefelsäure in Amylschwefelsäuren und trennt die Baryumsalze derselben durch fractionirte Krystallisation; das active Salz ist 2½ mal löslicher als das inactive Salz; die Baryumsalze der Amylschwefelsäuren werden dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Man erhält so sehr reinen inactiven Alkohol (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **11**, 1170), während der höchstgrädige, nach diesem Verfahren erhaltene active Amylalkohol $\alpha_j = -4^0$ (l = 100 mm) zeigt (PASTEUR). b) Man leitet trockenen Chlorwasserstoff in den siedenden, käuflichen Amylalkohol; der inactive Alkohol wird früher in das Chlorid übergeführt als der active; durch Destillation trennt man das Amylchlorid und den unveränderten Alkohol. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens hat man den höchstgrädigen activen Alkohol $\alpha_D = -4{,}53^0$ bis $4{,}63^0$ (l = 100 mm); $[\alpha]_D = -5{,}7^0$ (LE BEL)] gewonnen, welcher aber noch nicht den reinen activen Körper darstellt (PLIMPTON, *Soc.* **39**, 332; *C. r.* **92**, 531; GUYE, *A. ch.* [6] **25**, 174). Die Methode erfordert eine grosse Menge Alkohol (PLIMPTON, JUST, *A.* **220**, 149). Man gelangt auch zu einem hochgrädigen Product (α_D für 100 mm: $= -4{,}50^0$), wenn man mehrmals in geschlossenen Röhren käuflichen Amylalkohol, der mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt ist, auf 100° erhitzt und dann fractionirt (ROGERS, *Soc.* **63**, 1131).

Der so bereitete active Alkohol enthält noch eine gewisse Quantität des inactiven Isomeren, da er bei der Oxydation eine Valeriansäure von dem maximalen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +13,6^0$ bis $+13,9^0$ liefert (GUYE, CHAVANNE, *C. r.* **116**, 1455; ROGERS), während die reine Linkssäure $[\alpha]_D = -17,85^0$ zeigt (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* **29**, 52). Im Handel findet man einen activen Amylalkohol, der unter dem Namen „Alkohol von CLAUDON" bekannt ist, durch begrenzte Anwendung der Methode von LE BEL bereitet wird und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -4,55^0$ zeigt (entsprechend etwa 75% reinem activem Alkohol). Dieser Alkohol ist zur Bereitung einer grossen Anzahl von activen Amylderivaten bei den Untersuchungen von FRANKLAND, GUYE, WALDEN, WELT u. A. benutzt worden.

Kp: 128,7°. D^0_4: 0,83302. Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 282. Das Drehungsvermögen wird beim Erhitzen zunächst kleiner, steigt dann aber wieder in der Nähe des Siedepunktes (GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196; **125**, 819). Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE *A. ch.* [7] **13**, 289. Durch Erhitzen im Rohr oberhalb 200° racemisirt sich der active Amylalkohol nur theilweise; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sein Drehungsvermögen nicht verändert. Die vollständige Racemisation erreicht man durch Auflösen von Natrium im Amylalkohol, Vertreiben des überschüssigen Amylalkohols und Erhitzen des Natriumamylats oberhalb 200° (LE BEL, GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **11**, 1174).

b) d-Amylalkohol. *B.* Durch Einwirkung einer Pilzcultur auf wässerige Lösung von racemischem Amylalkohol (LE BEL, *Bl.* [2] **31**, 104). — Giebt ein linksdrehendes Jodür.

c) Racemischer Amylalkohol. *B.* Durch Erhitzen des aus dem linksdrehenden Alkohol dargestellten Natriumamylats während drei Stunden im geschlossenen Rohr auf 206° (Kochen mit Aetznatron bewirkt die Racemisation nicht) (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 255; s. auch sub a: l-Amylalkohol).

S. 233, Z. 3 v. u. statt: „B. 6, 70" lies: „B. 6, 1314".

8) ***Tertiärbutylcarbinol, 2,2-Dimethylpropanol(1)*** $(CH_3)_3C.CH_2.OH$ (*S. 234*). *B.* Durch Eintröpfeln eines Gemenges von 10 g Trimethylacetylchlorid und 20 g Trimethylessigsäure auf 250—300 g Natriumamalgam (mit 3% Natrium) (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 340). Durch Reduction des entsprechenden Aldehyds mit Natriumamalgam (T.). Das Acetat entsteht aus Chlortetramethylmethan $(CH_3)_3C.CH_2Cl$ und Silberacetat (T.). — Schmelzp.: 52—53°. Kp: 113—114°. Sehr flüchtig. Dampftension: 16 mm bei 20°, 50,5 mm bei 46°, 533,5 mm bei 100°.

6. *Alkohole $C_6H_{14}O$ (*S. 234—236*).

S. 234, Z. 1 v. u. statt: „$C_{22}H_{26}O$" lies: „$C_{22}H_{36}O$".

5) ***Methyldiäthylcarbinol, 3-Methylpentanol(3)*** $(C_2H_5)_2C(OH).CH_3$ (*S. 235*). *B.* Bei 5-stdg. Erwärmen auf 40—50° von 20 g 1-Amino-2,2-Dimethylbutan-Hydrochlorid, gelöst in wenig Wasser, mit überschüssigem $AgNO_2$ (ESCHERT, FREUND, *B.* **26**, 2493)(?); vgl. unten sub 10. — Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 257.

8) ***Methylisobutylcarbinol, 2-Methylpentanol(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_3$ (*S. 235*). *B.* Beim Eintragen von 60 g Natrium in die Lösung von 20 g Mesityloxyd in wasserhaltigen Aether (KERP, *A.* **290**, 148). — Kp: 135—137°. Kp_{25}: 50—55° (K.).

10) ***Dimethylpropylcarbinol, 2-Methylpentanol(2)*** $(CH_3)_2C(OH).C_3H_7$ (*S. 235*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 1 Mol.-Gew. Butyrylchlorid in 2 Mol.-Gew. Zinkmethyl (IPATJEW, *Ж.* **27**, 367; vgl. BUTLEROW, *Z.* **1865**, 617). Man lässt zwei Tage bei 0° und dann bei Zimmertemperatur stehen. Der aus 1-Amino-2,2-Dimethylbutan und HNO_2 bereitete Alkohol (vgl. oben sub 5) ist vielleicht 2-Methyl-Pentanol(2). — Brom erzeugt 2,3-Dibrom-2-Methylpentan $(CH_3)_2CBr.CHBr.C_2H_5$, neben wenig $CH_2Br.CBr(CH_3).C_3H_7$, $C_3H_7.CBr(CH_3)_2$ und $C_6H_{11}Br_3$.

13) ***Dimethylisopropylcarbinol, 2,3-Dimethylbutanol(2)*** $CH_3.CH(CH_3).C(OH)(CH_3)_2$ (*S. 236*). *B.* Bei der Destillation von Tetramethyläthylenmilchsäure mit H_2SO_4 (1:5) (REFORMATSKY, PLESCONOSOW, *B.* **28**, 2841).

7. *Alkohole $C_7H_{16}O$ (*S 236—237*).

1) ***Normaler Heptylalkohol, Heptanol(1)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH_2.OH$ (*S. 236*). Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I. 586. Molekulares Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 168. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 251. Dielektricitätsconstante: LÖWE, *W.* **66**, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

8) ***Triäthylcarbinol, 3-Aethylpentanol(3)*** $(C_2H_5)_3C.OH$ (*S. 237*). *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln unter Kühlung von 93 g Propionylchlorid in 250 g Zinkäthyl

(Ipatjew, *Ж.* **27**, 373). Man lässt 12 Stunden stehen. — Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 257. Brom erzeugt $(C_2H_5)_2CBr.CHBr.CH_3$, neben $(C_2H_5)_3CBr$ und Tribromheptan (Kp: 143—147°). Geht durch Erhitzen mit Oxalsäure in Methyldiäthyläthylen über (Saytzew jun., *J. pr.* [2] **57**, 39).

8. *Oktylalkohole $C_8H_{18}O$ (*S. 238—239*).

1) ***Normaler Oktylalkohol, Oktanol(1)*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_2.OH$ (*S. 238*). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 252.

2) ***Methylhexylcarbinol, Oktanol(2)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CH_3$ (*S. 238*). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 257. Beim Sättigen mit Chlor entsteht das Keton $C_6H_{11}Cl_2.CO.CCl_3$ (Brochet, *Bl.* [3] **13**, 120).

3) ***Methyldipropylcarbinol, 4-Methylheptanol(4)*** $(C_3H_7)_2C(CH_3).OH$ (*S. 238*). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 258.

5) ***Diäthylpropylcarbinol, 3-Aethylhexanol(3)*** $(C_2H_5)_2C(C_3H_7).OH$ (*S. 238*). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 258.

10) ***Methylisohexylcarbinol, 2-Methylheptanol(6)*** $CH_3.CH(OH).(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Ketons (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 135). — Flüssig. Kp_{727}: 167—169°. D^{21}: 0,8174. $[\alpha]_D^{24} = 4,69$.

9. *Nonylalkohole $C_9H_{20}O$ (*S. 239*).

5) ***Aethyldipropylcarbinol, 4-Aethylheptanol(4)*** $(C_2H_5)C(C_3H_7)_2.OH$ (*S. 239*). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 259.

10. *Dekylalkohole $C_{10}H_{22}O$ (*S. 239*).

6) ***Diamylalkohol.*** *B.* Inaktiver Amylalkohol wird mit seinem Na-Derivat auf 150—160° erhitzt. (Daneben entsteht der Isovaleriansäureester des Alkohols $C_{10}H_{22}O$, freie Isovaleriansäure und eine Säure $C_{10}H_{20}O_2$) (Guerbet, *C. r.* **128**, 512, 1002). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 211° (corr.). D^0: 0,8491.

7) ***Diisoamylenhydrat.*** *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von Diisoamylenhydrojodid in feuchtes Ag_2O (Kondakow, *Ж.* **28**, 802). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 191—192°. D^0: 0,836.

11. *Hendekylalkohole $C_{11}H_{24}O$ (*S. 239*).

3) ***Normalhendekylalkohol, Hendekanol(1)*** $CH_3.(CH_2)_9.CH_2.OH$. *B.* Aus salzsaurem Hendekylamin durch $NaNO_2$ in Alkohol (Jeffreys, *Am.* **22**, 37). — Schmelzp.: 19°. Kp_{15}: 131°. Giebt, mit CrO_3 oxydirt, Hendekansäure.

12. *Dodekylalkohole $C_{12}H_{26}O$ (*S. 239—240*).

1) ***Normaldodekylalkohol, Dodekanol(1)*** $CH_3.(CH_2)_{10}.CH_2.OH$ (*S. 239*). *V.* Dodekylalkohol vom Schmelzp.: 24—26° (wahrscheinlich normaler) kommt als Palmitinsäure- und Stearinsäure-Ester im Oel der Cascara sagrada vor (Dohme, Engelhardt, *Am. Soc.* **20**, 539).

14a. Pentadekylalkohole $C_{15}H_{32}O$.

1) ***Pentadekanol(1)*** $CH_3.[CH_2]_{13}.CH_2(OH)$. *B.* Beim Kochen von Palmitinsäure-Pentadekylester mit alkoholischem Kali (Simonini, *M.* **14**, 85). Aus salzsaurem Pentadekylamin durch $NaNO_2$ (Jeffreys, *Am.* **22**, 28). — Schmelzp.: 45—46°.

2) ***Dicaprylcarbinol*** $(C_7H_{15})_2CH(OH)$. *B.* Aus Caprylon $(C_8H_{15})_2CO$ mit Alkohol (96%) und Natrium (Kipping, *Soc.* **63**, 455). — Wachsartige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 49,5—50°.

15. *Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ (*S. 240*). *V.* Im Fett der Ovarial-Dermoïdcysten (Ludwig, *H.* **23**, 38; v. Zeynek, *H.* **23**, 48). — Kp_0: 119° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1325). $D^{79,7}_4$: 0,7984. Molekulares Brechungsvermögen: 126,44 (Eykman, *R.* **12**, 168). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 252.

S. 240, Z. 29 v. o. statt: J. 1862, 313 lies: J. 1862, 413".

15a. Dioktylcarbinol $C_{17}H_{36}O = (C_8H_{17})_2CH(OH)$. *B.* Aus Nonylon $(C_8H_{17})_2CO$ mit Alkohol und Natrium (Kipping, *Soc.* **63**, 457). — Glänzende, wachsartige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60,5—61°.

18a. Carnaubylalkohol $C_{24}H_{50}O$. *V.* An Säuren gebunden im Wollfett (Darmstädter, Lifschütz, *B.* **29**, 2898; **31**, 99). — Krystalle aus Alkohol von 80%. Schmelzp.: 68—69°. Scheidet sich aus verdünntem Alkohol wasserhaltig in Blättchen aus. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig entsteht Carnaubasäure.

20. *Alkohole $C_{26}H_{54}O$ und $C_{27}H_{56}O$ (*S. 241*).

1) ****Cerylalkohol*** (*S. 241*). *V.* Als Acetat in den Blüthen von Tagetes glandulifera (Argentinien) (Hesse, *A.* **276**, 87). An Säuren gebunden im Wollfett (Darmstädter, Lifschütz, *B.* **29**, 2898; **31**, 99, 102). — *Ist nach* Henriques (*B.* ***30**, 1418*) $C_{26}H_{54}O$.

5) ***Dimyristylcarbinol*** $C_{27}H_{56}O = (C_{13}H_{27})_2CH(OH)$. *B.* Aus Myriston $(C_{13}H_{27})_2CO$ mit Alkohol und Natrium (Kipping, *Soc.* **63**, 459). — Schmelzp.: 80,5—81,5°.

6) ***Alkohol*** $C_{27}H_{56}O + 6H_2O$. *V.* An Säuren gebunden im Wollfett (Darmtsädter, Lifschütz, *B.* **29**, 2895). — Silberglänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 69—70°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und in warmem Alkohol und Aceton.

21. *Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ (*S. 241*). — Schmelzp.: 88° (Gascard, Privatmittheilung).

Substitutionsproducte der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 241—248*).

Vor I. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Chlormethylalkohol $CH_3OCl = CH_2Cl.OH = CH_2O, HCl$. *B.* Aus Formaldehyd und Chlorwasserstoff (Lösekann, *Ch. Z.* **14**. 1408; Mercklin & Lösekann, D.R.P. 57621, *Frdl.* **III**, 7; vgl. auch v. Hemmelmayr, *M.* **12**, 89). Paraformaldehyd wird in einem Strome von HCl-Gas auf 180° erwärmt (Grassi, Maselli, *G.* **28** II, 486). — Flüssig. Kp: 166°. Schwerer als Wasser. Sehr unbeständig gegen Wasser und wasserentziehende Mittel, wird durch letztere leicht in Dichlormethyläther übergeführt; liefert mit Natriumacetat Trioxymethylenacetat $C_7H_{12}O_6$, mit Benzol und Chlorzink Diphenylmethan bezw. Benzylchlorid.

Brommethylalkohol $CH_3OBr = CH_2Br.OH$. *B.* Durch Sättigen von 4%iger wässeriger Formaldehydlösung mit HBr im Kältegemisch (Henry, *B.* **27** Ref., 336). — Flüssig, erstarrt bei —72°. $D^{12,5}$: 1,9214. Leicht zersetzlich. Verfliegt im Exsiccator über Aetzkalk und hinterlässt einen Rückstand von polymerisirtem Formaldehyd. Spaltet sich mit Wasser in die Componenten. Liefert mit Alkoholen die entsprechenden Alkylbromide und Methylale.

I. *Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 242—244*).

***2-Chloräthylalkohol** $C_2H_5OCl = CH_2Cl.CH_2.OH$ (*S. 242*). Kp: 132°. Kp_{22}: 51° bis 52°. $D^{18,6}$: 1,2005 (Henry, *J.* **1889**, 1321).

***2,2,2-Trichloräthylalkohol** $C_2H_3OCl_3 = CCl_3.CH_2.OH$ (*S. 243*). *B.* Entsteht in kleiner Menge neben anderen Körpern beim Chloriren von Alkohol (Altschul, V. Meyer, *B.* **26**, 2756).

***2-(α-)Bromäthylalkohol** $C_2H_5OBr = CH_2Br.CH_2.OH$ (*S. 243*). *B.* Aus $CH_2J.CH_2(OH)$ und Brom (Henry, *J.* **1889**, 1321). — *Darst.* Aus Aethylen und HBrO (60% Ausbeute) (Mokiewsky, *Ж.* **30**, 900; *C.* **1899** I, 591). — Flüssig. Kp: 150—152°. Kp_{18}: 63—64°. $D^{18,6}$: 1,7195 (H.). Giebt bei der Einwirkung von Zinkstaub in Weingeist Aethylen.

***2-(α-)Jodäthylalkohol** $C_2H_5OJ = CH_2J.CH_2.OH$ (*S. 243*). Kp_{25}: 85°. Siedet nicht unzersetzt bei 176—177°. $D^{18,6}$: 2,1649 (Henry, *B.* **24** Ref., 75).

***2-Nitroäthylalkohol, 2-Nitroäthanol(1)** $C_2H_5O_3N = HO.CH_2.CH_2.NO_2$ (*S. 243*). *B.* Aus Monojodhydrin in ätherischer Lösung durch Einwirkung von $AgNO_2$ (Henry, *R.* **16**, 252; *C.* **1898** I, 192). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack; erstarrt bei —80° nicht. Kp_{35}: 119—120°. Kp_{765}: 194°. D^{15}: 1,270. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Wasser. — *Natriumverbindung $Na.C_2H_4O_3N$ (*S. 244*). *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat oder metallischem Natrium auf die ätherische Lösung von Nitroäthylalkohol (Henry, *C.* **1899** I, 1154). Weisser, pulveriger Niederschlag.

2,2-Bromnitroäthanol(1) $C_2H_4O_3NBr = NO_2.BrCH.CH_2.OH$. *B.* Bei der Condensation einer wässerigen 40%igen Formaldehydlösung mit Nitrobrommethan unter Zusatz eines Stückchens K_2CO_3 (neben anderen Producten) (Maas, *C.* **1899** I, 179; *R.* **17**, 386). — Gelbliche, die Schleimhäute reizende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp_{45}: 147—148°. D^{10}: 2,084. n: 1,52952.

2. *Derivate des Propylalkohols C_3H_8O (*S.* 244—246).

*Dibrompropanole $C_3H_6OBr_2$ (*S.* 245). b) ****1,3-Dibrom-2-Hydroxypropan, 1,3-Dibrompropanol(2)*** $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$ (*S.* 245). *Darst.* nach dem Verfahren von Aschan. Man erhöht die Ausbeute aber beträchtlich, wenn man auch das nach dem Ausschütteln mit Aether noch in der wässerigen Lösung zurückbleibende Dibromhydrin gewinnt; zu diesem Zweck concentrirt man bis zu einer Temperatur von 160° und destillirt dann im Vacuum (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 236).

Tribrompropanole $C_3H_5OBr_3$. 1) ***2,2,3-Tribrompropanol(1)*** $CH_2Br.CBr_2.CH_2.OH$. *B.* Aus *α*-Bromallylalkohol und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 254). — Syrupöse Flüssigkeit. Kp_{18}: 125—129°.

2) ***2,3,3-Tribrompropanol(1)*** $CHBr_2.CHBr.CH_2.OH$. *B.* Aus *β*-Bromallylalkohol und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 254). — Syrupöse Flüssigkeit. Kp_{27}: 155—157°.

Tetrabrompropanol $C_3H_4OBr_4$. ***2,2,3,3-Tetrabrompropanol(1)*** $CHBr_2.CBr_2.CH_2.OH$. *B.* Aus *α,β*-Dibromallylalkohol und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 265). — Syrupöse Flüssigkeit. Kp_{20}: 164—168°.

*Jodpropanole C_3H_7OJ (*S.* 246). 2) ***Trimethylenmonojodhydrin, 3-Jodpropanol(1)*** $HO.CH_2.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorhydrin durch NaJ in methylalkoholischer Lösung (Henry, *C.* **1897** II, 344). — Dickliche Flüssigkeit von schwachem Rettiggeruch und scharfem Geschmack; färbt sich am Licht. Kp_{38}: 115°. Kp_{748}: 225°. D^{13}: 2,349. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Siedet ohne Zersetzung; reagirt leicht mit $AgNO_2$.

S. 246, Z. 25 v. u. statt: „$CH_2Cl.CH(OH).CH_2J$" lies: „$CH_2Cl.CH(OH).CH_2J$".

Nitropropanole $C_3H_7O_3N$. 1) ***Primärer Nitropropylalkohol, 2-Nitropropanol(1)*** $CH_2OH.CH(NO_2).CH_3$. *B.* 30 g wässerige 35%ige Formaldehydlösung werden, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit 25 g Nitroäthan versetzt und mit K_2CO_3 in Stücken geschüttelt. Die wässerige Lösung wird ausgeäthert, der Aetherrückstand durch Ausfrierenlassen von Nitroisobutylglykol $NO_2.C(CH_2.OH)_2.CH_3$ befreit und der Rückstand in vacuo destillirt (Henry, *C.* **1897** I, 741). — Farblose, dicke, zähe Flüssigkeit. Kp_{32}: 120—122°. D^6: 1,209. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch PCl_5 in primäres Mononitropropylchlorid, durch Methanal in Mononitroisobutylglykol verwandelt.

2) ***3-Nitropropanol(1)*** $CH_2(NO_2).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Entsteht durch Umsetzung von Trimethylenmonojodhydrin mit $AgNO_2$ in ätherischer Lösung (Henry, *C.* **1897** II, 337). — Dickliches Oel von schwach stechendem Geruch und Geschmack. Kp_{32}: 138—140°. D^{13}: 1,173. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w.

3) ***Nitroisopropylalkohol, 1-Nitropropanol(2)*** $CH_3.CH(OH).CH_2(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen von wenig festem $KHCO_3$ in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd, 1 Mol.-Gew. Nitromethan und dem gleichen Volumen Wasser (Henry, *Bl.* [3] **13**, 993). — Erstarrt bei —60° amorph. Schmelzp.: gegen —20°. Kp_{30}: 112°. D^{18}: 1,1910. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitroaceton (Henry, *C.* **1898** II, 887).

Chlornitropropanol $C_3H_6O_3NCl$. ***2-Chlor-2-Nitropropanol(1)*** $CH_3.CCl(NO_2).CH_2OH$. *B.* Bildet sich aus Chlornitroäthan und Methanal durch $KHCO_3$ (Henry, *C.* **1897** II, 338). — Zähes, farbloses Oel, erstarrt allmählich zu prismatischen Nadeln. Schmelzp.: 135°. Kp_{44}: 115°. D^{14}: 1,370.

Trichlornitropropanol $C_3H_4O_3NCl_3$. ***3,3,3-Trichlor-1-Nitropropanol(2)*** $CCl_3.CH(OH).CH_2.NO_2$. *B.* Beim Stehen eines Gemisches aus 3 Mol.-Gew. Nitromethan, 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat und dem gleichen Volumen Wasser mit wenig K_2CO_3 (Henry, *Bl.* [3] **15**, 1223). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 42—43°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Kalilauge wirkt nach der Gleichung: $C_3H_4Cl_3NO_3 + KOH = CHCl_3 + CH_2(NO_2).CH(OH)(OK)$.

Bromnitropropanole $C_3H_6O_3NBr$. 1) ***2-Brom-2-Nitropropanol(1)*** $CH_3.CBr(NO_2).CH_2.OH$. *B.* Entsteht aus Bromnitroäthan und Methanal (Henry, *C.* **1897** II, 338). — Nadeln von scharfem Geschmack. Schmelzp.: 42°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

2) ***1-Brom-1-Nitropropanol(2)*** $CH_3.CH(OH).CHBr.NO_2$. *B.* Durch Condensation von Nitrobrommethan mit Aethanal (Maas, *C.* **1899** I, 179; *R.* **17**, 393). — Farblose Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp_{42}: 149—150°. D^{10}: 1,899. n: 1,51728. Reagirt noch mit Methanal, aber nicht mit Aethanal.

3. *Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ (*S. 246—247.*)

S. 247, Z. 1 v. o. statt: „$CH_3.CHCl.CCl_2.CH_3.OH$“ lies: „$CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2.OH$“.

Brombutanol C_4H_9OBr. ***Bromtrimethylcarbinol, 1-Brom-2-Methylpropanol(2)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2Br$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 50 g Isobutylenbromid mit 200 ccm Wasser (GARZINO, *J.* **1889**, 1326). — Flüssig. Kp: 136—138°, dabei grösstentheils unter Bildung von Isobutyraldehyd zerfallend.

*Dibrombutanole $C_4H_8OBr_2$ (*S. 247*). 1) ****2,3-Dibrombutanol(1)*** $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.OH$ (*S. 247, Z. 14 v. o.*). — Prismen. Schmelzp.: 32°. Löslich in Wasser (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 226).

2) ***Allylcarbinoldibromid, 3,4-Dibrombutanol(1)*** $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2(OH)$. Kp_{16}: 131—141° (unter geringer Zersetzung) (WAGNER, *B.* **27**, 2437). D^0: 0,934. Bei der Oxydation mit HNO_3 entstehen Dibrombuttersäure und das Anhydrid einer Säure $C_4H_7BrO_3$.

Nitrobutanole $C_4H_9O_3N$. 1) ***2-Nitrobutanol(1)*** $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2(OH)$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Nitropropan und Methanal in Gegenwart von K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1223; PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Flüssig. Kp_{35}: 127—130°. $D^{11,5}$: 1,1365. Löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. — $Na.C_4H_8O_3N$.

2) ***1-Nitrobutanol(2)*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.NO_2$. *B.* Man vermischt 1 Thl. Nitromethan mit 1 Thl. Propionaldehyd, fügt das gleiche Volumen Wasser und einige Stückchen K_2CO_3 hinzu (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1223). — Dickflüssig. Kp_{35}: 123—125°. D^{85}: 1,144. D^{18}: 1,191.

3) ***3-Nitrobutanol(2)*** $CH_3.CH(OH).CH(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Nitroäthan und Acetaldehyd mit Wasser und einigen Stückchen K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Flüssig. Kp_{38}: 112—113°. $D^{7,8}$: 1,116.

4) ***Nitroisobutylalkohol, 2-Nitro-2-Methylpropanol(1)*** $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2(OH)$. *B.* Aus Formaldehyd, 2-Nitropropan und wenig $KHCO_3$ (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 1002). — Nadeln oder Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser.

Chlornitrobutanol $C_4H_8O_3NCl$. ***2-Chlor-2-Nitrobutanol(1)*** $CH_3.CH_2.CCl(NO_2).CH_2.OH$. *B.* Aus Chlornitropropan und Methanal in Gegenwart von K_2CO_3 (PAUWELS, *C.* **1898** I, 194). — Syrupöse Flüssigkeit. Kp_{76}: 145—150°. D^{15}: 1,229.

4. *Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ (*S. 247*).

*Chloramylalkohole $C_5H_{11}OCl$ (*S. 247*). 3) ***Monochlorhydrin des Trimethyläthylenglykols.*** *B.* Durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Trimethyläthylen, erhalten als Nebenproduct aus Rohisopren (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 885; *C.* **1899** I, 589). — Kp: 141°. D^0_0: 1,0562. D^{22}_{22}: 1,0355.

*Trichlorpentanole $C_5H_9OCl_3$ (*S. 247*). 2) ***Trichlormethylisopropylcarbinol, 4,4,4-Trichlor-2-Methylbutanol(3)*** $(CH_3)_2CH.CHOH.CCl_3$. *B.* Aus Isobutyraldehyd durch Condensation mit Chloroform in Gegenwart von Kalk und Kali (JOCICZ, *Ж.* **29**, 104; *C.* **1897** I, 1014). — Nicht rein erhalten. Kp_{30}: 190—191°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht α-Oxyisovaleriansäure, durch Oxydation mit Chromsäure-Mischung Trichlormethyl-Isopropylketon, durch Einwirkung von 10%iger Kalilauge α-Chlorvaleriansäure $(CH_3)_2CH.CHCl.CO_2H$, Isobutyraldehyd und $CHCl_3$.

*Bromamylalkohole $C_5H_{11}OBr$ (*S. 247*). 2) ***Bromhydrin des Trimethyläthylenglykols.*** *B.* Aus Trimethyläthylen und HBrO (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 900; *C.* **1899** I, 591). — Kp_{12}: 45—46°. D^0_0: 1,4104. D^{21}_0: 1,3821. Giebt bei der Einwirkung von Zinkstaub in Weingeist Trimethyläthylen.

Tribrompentanol $C_5H_9OBr_3$. ***Pentaerythrittribromhydrin, 1,3-Dibrom-2-Bromomethyl-2-Methylolpropan*** $C(CH_2Br)_3(CH_2.OH)$. *B.* Beim Erhitzen von 3 g Pentaerythrit mit 24 g PBr_3 auf 100° (RAVE, TOLLENS, *A.* **276**, 62). — Krystalle. Schmelzpunkt gegen 60°. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Alkohol $C_5H_{10}O$.

*Jodpentanol $C_5H_{11}OJ$ (*S. 247*). 2) ***2,2-Dimethyl-3-Jodpropanol(1)*** $(CH_3)_2C(CH_2J).CH_2(OH)$. *B.* Bei 2stdg. gelindem Kochen von 5 g 2,2-Dimethylpropandiol mit 35 ccm HJ (D: 1,656) und 2 g rothem Phosphor (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 43). — Gelbes Oel. Kp. gegen 60° im Vacuum.

Nitropentanole $C_5H_{11}O_3N$. 1) ***3-Nitropentanol(2)*** $CH_3.CH(OH).CH(NO_2).CH_2.CH_3$. *B.* Aus Nitropropan und Acetaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3 (HENRY, *C.* **1897** II, 337;

Pauwels, *C.* **1898** I, 193). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{36}: 112° (H.). Kp_{37}: 120°. Kp_{54}: 130°. $D^{15,5}$: 1,075 (P.).

2) ***2-Nitropentanol(3)*** $CH_3.CH(NO_2).CH(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Wird durch Addition von Nitroäthan zu Propanal gewonnen (Henry, *C.* **1897** II, 337). — Farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und bitterem Geschmack. Kp_{43}: 118—121°. D^{14}: 1,071. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

3) ***β-Nitroisobutylcarbinol, 3-Nitro-2-Methylbutanol(4)*** $CH_2(OH).CH(NO_2).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Nitro-2-Methylpropan und Methanal (Henry, *C.* **1897** II, 337). — *Darst.* Aus je einem Mol.-Gew. primärem Nitroisobutan und Formaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3 (Shaw, *C.* **1898** I, 439). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{38}: Kp_3: 138—139°. D^{13}: 1,0966 (S.). Unlöslich in Wasser.

4) ***Nitroisopentanol, 4-Nitro-2-Methylbutanol(3)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.NO_2$. *B.* Ensteht aus Nitromethan und Isobutyraldehyd (Henry, *C.* **1897** II, 337). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und bitterem, später zum Brechen reizenden Geschmack. Kp_{40}: 120—123°. D^{14}: 1,096.

Chlornitropentanol $C_5H_{10}O_3NCl$. ***β-Chlornitroisobutylcarbinol, 3-Chlor-3-Nitro-2-Methylbutanol(4)*** $(CH_3)_2CH.CCl(NO_2).CH_2(OH)$. *B.* Aus Chlornitroisobutan und Methanal in Gegenwart von K_2CO_3 (Shaw, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{36}: 153°. D^{13}: 1,2587.

5. *Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$ (*S. 247—248*).

*Chlorhexylalkohole $C_6H_{13}OCl$. 4) ****Chlorhexylalkohol*** $(CH_3)_2CCl.C(OH)(CH_3)_2$ (*S. 248*). *B.* Entsteht in kleiner Menge aus entwässertem Pinakon und $POCl_3$ (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 441). — Schmelzp.: 65° (C.).

Nitrohexanole $C_6H_{13}O_3N$. 1) ***5-Nitro-2-Methylpentanol(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.NO_2$. *B.* Entsteht aus Nitromethan und Isovaleraldehyd $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$ (Henry, *C.* **1897** II, 337). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{38}: 127—130°. D^{14}: 1,025. Unlöslich in Wasser.

2) ***3-Nitro-2-Methylpentanol(4)*** $(CH_3)_2CH.CH(NO_2).CH(OH).CH_3$. *B.* Aus primärem Nitroisobutan und Aethanal (Henry, *C.* **1897** II, 337). — *Darst.* Man versetzt Nitroisobutan erst mit K_2CO_3, dann mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in wässeriger Lösung (Shaw, *C.* **1898** I, 439). — Flüssig. Kp_{38}: 119—122°. D^{13}: 1,0555 (S.).

7. *Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$ (*S. 248.*)

Bromoktylalkohol. 2,5-Dimethyl-5-Brom-Hexanol(2), Diisocrotylbromhydrin $C_8H_{17}OBr = (CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisocrotyloxyd und HBr in Ligroïn (Pogorzelsky, *Ж.* 30, 977; *C.* **1899** I, 774). — Schmelzp.: 77—78°. Zerfällt beim Erhitzen in Diisocrotylbromid und Diisocrotyloxyd.

Jodoktylalkohol. 2, 5-Dimethyl-5-Jod-Hexanol(2), Diisocrotyljodhydrin $C_8H_{17}OJ = (CH_3)_2CJ.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisocrotyloxyd und HJ (P., *C.* **1899** I, 774). — Schmelzp.: 70—71°. Unbeständig.

7a. Derivate der Nonylalkohole $C_9H_{20}O$.

Dibromdipropylisopropylalkohol $C_9H_{18}OBr_2 = (CH_3.CHBr.CH_2)_2.CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Man sättigt unter Kühlung Diallylisopropylalkohol mit HBr und erwärmt das Product nach einigen Tagen im Rohr allmählich auf 70° (Oberreit, *B.* 29, 2003). — Oel. Beim Kochen mit Zinkstaub (und absolutem Alkohol) entstehen Dipropyläthylmethan und Dimethyl-α-Oxäthylpentamethylen.

2. *Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 249—256*).

Naphtenole (gesättigte cyclische Alkohole) $C_nH_{2n-1}(OH)$. *B.* Aus den entsprechenden salzsauren Aminen durch Kochen mit KNO_2 (Markownikow, *Ж.* 30, 94; *A.* **301**, 195). Aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction mit Natrium in Alkohol + Aether bei Gegenwart von K_2CO_3 (M.). Aus den entsprechenden Chloriden und Jodiden durch Silberoxyd schwer zu erhalten, da sich hierbei vorzugsweise Naphtylene bilden (M.).

Die Homologen des Cyclohexanols entstehen in der Trans-Form aus den Cyclohexenonen bei der Reduction mit Natrium und Alkohol. Sie scheinen durch Behand-

lung mit Eisessig, Jodwasserstoff und Zinkstaub in (cis-)Stereoisomere übergeführt zu werden (KNÖVENAGEL, *A.* **297**, 126).

1. *Vinylalkohol, Aethenol $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$ (*S. 249*).

Der „Vinylalkohol“ von Poleck und Thümmel soll nach Nef (A. 298, 327) Divinyläther sein.

Farbenreaction: RIMINI, *G.* **29** I, 390.

Basisches Quecksilbersalz des Vinylalkohols (?) $(CH_2:CH.O)_2Hg.HgO$. *B.* Aus Acetaldehyd und frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Gegenwart von Soda (NEF, *A.* **298**, 316). — Weisses Pulver. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Acetaldehyd.

2. *Allylalkohol, Propen(1)-ol(3) $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2.OH$ (*S. 249*).

Kp: 96,69°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 621. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 291. Liefert beim Kochen mit concentrirter $KHSO_3$-Lösung γ-Oxypropansulfosäure (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* 31, 1863). Durch Reduction mit Aluminiumspähnen in 25%iger Kalilauge entsteht Propanol(1) (SPERANSKI, *Ж.* **31**, 423; *C.* **1899** II, 181).

S. 249, Z. 2 v. u. statt: „Salmiak“ lies: „Salmiak (Münder, Tollens, A. 167, 222 Anm.)“.

Verbindung $C_3H_6O + SO_2$: SOLONINA, *Ж.* **30**, 841; *C.* **1899** I, 249.

*Bromallylalkohol C_3H_5OBr (*S. 250*).

1) ****α-Bromallylalkohol, 2-Brompropen(1)-ol(3)*** $CH_2:CBr.CH_2.OH$ (*S. 250*). Kp_{755}: 153—154° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 245).

S. 250, Z. 20 v. u. statt: „B. 14, 464“ lies: „B. 14, 404“.

2) ****β-Bromallylalkohol, 1-Brompropen(1)-ol(3)*** $CHBr:CH.CH_2.OH$ (*S. 250*). Kp: 169—170°. D_0: 1,59 (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 246).

Dibrompropenol $C_3H_4OBr_2$. ***1,2-Dibrompropen(1)-ol(3)*** $CHBr:CBr.CH_2.OH$. *B.* Aus Tribrompropen $CHBr:CBr.CH_2Br$ durch Einwirkung von Kaliumacetat und Verseifung des so entstehenden Acetins (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 262). — Kp_{760}: 205—208°.

3. *Alkohole C_4H_8O (*S. 250—251*).

1) ****Crotylalkohol, Buten(2)-ol(1)*** $CH_3.CH:CH.CH_2.OH$ (*S. 250*). *Darst.* Crotonaldehyd wird mittels des Zink-Kupfer-Paares reducirt (daneben entstehen Dipropenylglykol und Butyraldehyd) (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 223). — Riecht stechend. Erstarrt nicht bei —30°. Kp: 117—118°. D°: 0,8726. Löslich in 6 Vol. Wasser. Giebt schon in der Kälte mit Halogenwasserstoffsäuren quantitativ die Crotyl-Halogenide (CHARON, *C. r.* **128**, 737).

3) ***Allylcarbinol, Buten(1)-ol(4)*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von salzsaurem Tetramethylendiamin mit $AgNO_2$ und Wasser (DEMJANOW, *Ж.* **24**, 350). Man lässt Oxymethylen mit Allyljodür drei Monate lang stehen, trägt dann allmählich in gekörntes Zink ein und lässt einige Tage stehen (WAGNER, *B.* **27**, 2436). — Flüssig. Kp: 112—114°. D°: 0,8635. $D^{18,5}_0$: 0,8484 (D.). Kp_{748}: 113,5° (W.). Bei der Oxydation entsteht Allylglycerin (W.). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$ (D.).

4) ***Cyclobutanol*** $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH(OH)$. *B.* Aus salzsaurem Aminocyclobutan und $AgNO_2$ (PERKIN, *Soc.* **65**, 961). — Flüssig. Kp: 123°. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Bromwasserstoff Bromcyclobutan und 1,3-Dibrombutan.

4. *Alkohole $C_5H_{10}O$ (*S. 251—252*).

1) ****Methylallylcarbinol, Penten(1)-ol(4)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(OH).CH_3$. (*S. 251*). *B.* Beim Eintröpfeln unter Kühlung von Acetaldehyd, gelöst in Allyljodür, auf Zinkspähne (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* **27**, 2434). — Löslich in 8 Thln. Wasser. D°: 0,852. D^{20}_0: 0,834 (W., K.).

7) ***Penten(2)-ol(5)*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2(OH)$(?). *B.* Findet sich unter den Zersetzungsproducten von salzsaurem 1,5-Diaminopentan durch $AgNO_2$ (DEMJANOW, *Ж.* **25**, 669). — Flüssig. Kp: 133—136° (i. D.). D°: 0,8671. $D^{18,5}_0$: 0,8533. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entsteht Oxalsäure.

8) ***Cyclopentanol,*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH(OH)}$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine, mit dem gleichen Volumen Wasser vermischte, ätherische Lösung von Cyclopentanon C_5H_8O (J. Wislicenus, Hentzschel, *A.* **275**, 322). — Flüssig. Kp: 139°. $D^{21,5}_4$: 0,9395. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entstehen Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure.

9) ***Alkohol*** $C_5H_9(OH)$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Pentaerythrittribromhydrin in Eisessig 1—2 Stunden lang mit Zinkspähnen und Zinkstaub auf 100° (Rave, Tollens, *A.* **276**, 66). — Oel. Kp: 120—128°.

5. *Alkohole $C_6H_{12}O$ (*S. 252—254*)

3) ****Methylbutallylcarbinol, Hexen(1)-ol(5)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 252*). Liefert mit HBr hauptsächlich 2,5-Dibromhexan (Schramm, *B.* **30**, 636).

5) ****Dimethylallylcarbinol, 2-Methylpenten(4)-ol(2)*** $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)_2(OH)$. (*S. 252*). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 257.

12) ***Aethylallylcarbinol, Hexen(1)-ol(4)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Aus Zinkspähnen, Allylbromid, Propanal und Aether (Fournier, *Bl.* [3] **11**, 124). — Flüssig. Kp: 130—132°. D^{18}: 0,843.

13) ***1-Methylcyclopentanol(2)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(OH)}{CH_2.CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Entsteht neben einem Pinakon bei der Reduction von Methylcyclopentenon(2), gelöst in Aether, mit Natrium (Looft, *B.* **27**, 1538). — Flüssigkeit. Kp: 148—149°. $D^{14,5}$: 0,9273. Molekulares Brechungsvermögen: 28,84. Riecht jodoformähnlich.

14) ***1-Methyl-Cyclopentanol(3)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CH.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH(OH)$. *B.* Aus 1-Methyl-3-Aminocyclopentan und HNO_2 (Semmler, *B.* **25**, 3519). Aus 20 g 1-Methyl-Cyclopentanon(3), gelöst in 150 g Alkohol, und 15 g Natrium (Semmler, *B.* **26**, 775), oder durch Reduction mittels Natriums in ätherischer Lösung über Wasser (neben dem Pinakon) (Markownikow, *Ж.* **31**, 227; *C.* **1899** I, 1212). — Kp_{12}: 48—50°. Kp: 150—151°. D^{20}: 0,9169.

15) ***1-Methyl-Cyclopentanol(1)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C(OH)-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Amin durch Einwirkung von salpetriger Säure (neben Methylcyclopenten). Daneben entsteht ein flüssiges Isomeres (Markownikow, *Ж.* **31**, 232; *C.* **1899** I, 1212). — Krystalle. Schmelzp.: 30°. Kp_{749}: 135—136°.

16) ***Cyclohexanol, Hexahydrophenol*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH(OH)$. *B.* Man versetzt eine Lösung von rohem 4-Jodcyclohexanol(1) (dargestellt aus Chinit und verdünntem Jodwasserstoff) in Eisessig, allmählich und in der Kälte, mit Zinkstaub (Bayer, *A.* **278**, 98). Durch Reduction einer Lösung von Cyclohexanon in wässerigem Aether mit Natrium (B.). — *Darst.* Durch Reduction einer ätherisch-alkoholischen, über K_2CO_3 geschichteten Lösung des Cyclohexanons mit Natrium (Markownikow, *A.* **302**, 20). Durch Behandlung des salzsauren Aminohexanaphtens mit $NaNO_2$ (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 16—17°. Kp: 160—161° (corr.) (B.). Kp_{758}: 160,5°. Löslich in 28 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (M.). Riecht nach Fuselöl (B.). HNO_3 oxydirt zu Adipinsäure. Chromsäuregemisch oxydirt zu Cyclohexanon (B.).

2-Chlorcyclohexanol(1) $C_6H_{11}OCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2.CHCl}{CH_2.CH_2.CH(OH)}$. *B.* Aus Tetrahydrobenzol und unterchloriger Säure (Fortey, *Soc.* **73**, 948). — Hellgelbes Oel, zersetzt sich bei Erhitzung.

6. *Alkohole $C_7H_{14}O$ (*S. 254*).

2) ***Methyläthylallylcarbinol, 3-Methyl-hexen(5)-ol(3)*** $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 300 g Methyläthylketon und 750 g Allyljodid bei 0° auf gekörntes Zink und destillirt nach einem Tage im Dampfstrom (Saytzew, *Ж.* **24**, 469). — Flüssig. Kp: 139°. D^0: 0,85865. D^{20}: 0,84315. Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 257.

3) ***Allylisopropylcarbinol, 2-Methyl-hexen(5)-ol(3)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von 32 g Isobutyraldehyd und 54 g Allylbromid in 90 g absoluten Aether auf 35 g im Wasserbade erhitzte, feine Zinkspähne (Fournier, *Bl.* [3] **11**, 359). — Flüssig. Kp: 139—141°. D^{15}: 0,846. n_D: 1,435.

4) ***1,3-Dimethylcyclopentanol(2)*** $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \vdots \\ CH_2.CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!CH(OH)$. *B.* Bei der Reduction von 1,3-Dimethylcyclopentanon(2) mit Natrium (und Wasser) (ZELINSKY, RUDSKY, *B.* **29**, 404). — Kp_{744}: 154°. D^0: 0,9224. Mischbar mit Wasser.

5) ***1-Methylcyclohexanol(2)*** $CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH(OH).CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Bei der Reduction von 1-Methylcyclohexanon(2) mit Natrium, in ätherisch-wässeriger Lösung (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 731). — Kp: 168—169°. D^{17}_4: 0,9225. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 230° entsteht Methylcyclohexan.

6) ***1-Methylcyclohexanol(3)*** (trans-Form) $CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH(OH) \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Durch Reduction des 1-Methylcyclohexenon(3) und des 1-Methylcyclohexanon(3) mit Natrium (WALLACH, *A.* **289**, 342; KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 143; **297**, 182; ZELINSKY, *B.* **30**, 1534). — Kp: 175—176°. Kp_{17}: 77°. D^{19}: 0,914. n_D: 1,4581 (W.). Kp: 174—175 (corr.). $D^{16,5}$: 0,9228. n_D: 1,45895 (KN.). Liefert mit HJ bei höherer Temperatur Methylhexamethylen und Isomere desselben (Z.).

Ein wahrscheinlich der Hauptmenge nach aus der cis-Form bestehendes 1-Methylcyclohexanol(3) entsteht aus dem durch Einwirkung von Na und Alkohol auf Methylcyclohexenon erhaltenen Producte durch Einwirkung von HJ, Zink und Eisessig (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 150). — Wasserhelles, dickflüssiges Oel. Kp_{759}: 174—175°. D^{16}: 0,91905. n_D: 1,4579. Erinnert in Geschmack und Geruch an Menthol.

7) ***Suberylalkohol, Suberol, Cycloheptanol*** $CH(OH).\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction einer siedenden Lösung von 10 Thln. Suberon in 40 Thln. absolutem Alkohol mit 20 Thln. Natrium (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 369). Entsteht neben wenig Suberonpinakon beim Eintragen von Natrium in die mit Pottaschelösung (von 50%) versetzte Lösung von 21 g Suberon in 30 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm Aether (MARKOWNIKOW, *Ж.* **27**, 286). — Flüssig. Kp_{755}: 184—185° (corr.). D^{15}: 0,9595. Molekulare Verbrennungswärme: 1052,1 Cal. (STOHMANN, *Ж.* **27**, 291). Schmeckt brennend bitter. Liefert mit conc. HCl oder mit PCl_5 Suberylchlorid $C_7H_{13}Cl$.

7. *Alkohole $C_8H_{16}O$ (*S. 254*).

1) ****Methylallylpropylcarbinol, 4-Methylhepten(1)-ol(4)*** $CH_2:CH.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2.C_2H_5$ (*S. 254*). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 258.

S. 254, Z. 24 v. o. statt: „J. pr. [2] 23, 363" lies: „J. pr. [2] 23, 263".

2) ****Diäthylallylcarbinol, 3-Aethylhexen(5)-ol(3)*** $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2.CH:CH_2$ (*S. 254*). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph.Ch.* **29**, 258.

5) ***2-Methylhepten(2)-ol(6)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methylhepten(2)-on(6) mit absolutem Alkohol und Natrium (WALLACH, *A.* **275**, 171). Entsteht neben Geraniumsäure beim Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischem Kali (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2720). Geraniol wird 8 Stunden lang mit alkoholischem KOH im Autoclaven erhitzt (TIEMANN, *B.* **31**, 2989; vgl. BARBIER, *C. r.* **126**, 1423; **128**, 110). — Flüssig. Kp: 174—176°. D: 0,85. n_D: 1,44889 (W.). Kp: 175°. D^{20}: 0,8545. n_D^{20}: 1,4505 (T., S.). Kp_{15}: 83—86°. Kp: 175—176°. D^{22}: 0,8531. n_D: 1,4503 (T.). Nimmt direct Brom auf. Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 in ein isomeres Oxyd um.

Oxyd $CH_3.\underline{CH.C_2H_4.CH}.CH(CH_3)_2$ (Brücke: O). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 2-Methylhepten(2)-ol(6) mit verdünnter H_2SO_4 (1:3) auf 100° (W., *A.* **275**, 171). — Flüssig. Kp: 127—129°. D: 0,85. n_D: 1,4249.

6) ***Allylisobutylcarbinol, 2-Methylhepten(6)-ol(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Beim Auftröpfeln einer Lösung von 25 g Valeriansäurealdehyd und 40 g Allylbromid in 20 g Aether auf, im Wasserbade erhitzte, Zinkspähne (FOURNIER, *Bl.* [3] **11**, 360; WAGNER, *B.* **27**, 2435). — Flüssig. Kp: 162—164°. D^{15}: 0,845. n_D: 1,438 (F.). D^0: 0,854. D^{21}_0: 0,834 (W.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Isobutylallylglycerin, Isovaleriansäure, Ameisensäure und Isoamyloxyessigsäure.

7) ***Methylallylisopropylcarbinol, 2,3-Dimethylhexen(5)-ol(3)*** $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)(OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylketon, Allyljodid und Zink (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1336). — Kp: 151—153°.

8) ***1,3-Dimethylcyclohexanol(2)*** $CH_3.CH[CH_2]_3.CH.CH_3$ (mit └CH(OH)┘). *B.* Durch Reduction von 1,3-Dimethylcyclohexanon(2) (ZELINSKY, *B.* **28**, 781). — Kp_{755}: 174,5°.

9) ***Trans-1,3-Dimethylcyclohexanol(5)*** $\begin{matrix} CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2 . CH(OH)CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction des 1,3-Dimethyl-Cyclohexenons und des entsprechenden Hexanons (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 143; **297**, 182). — Kp: 187—187,5° (corr.). $D^{16,5}$: 0,9019. n_D: 1,45739. Sein Phenylurethan schmilzt bei 107°.

Ein wahrscheinlich überwiegend aus der cis-Form bestehendes 1,3-Dimethylcyclohexanol(5) entsteht durch Behandlung des aus Dimethylcyclohexenon mit Na und Alkohol dargestellten Productes mit HJ, Zink und Eisessig (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 160). — Dünnflüssiges Oel. Kp_{756}: 187—187,5°. D^{21}_4: 0,9109. n_D: 1,4540. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

10) ***Azelaol, Cyclooktanol*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2.CH.OH \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von Azelaon mit Na und Alkohol (DERLON, *B.* **31**, 1964). — Oel. Kp_{749}: 187—188°.

8. *Alkohole $C_9H_{18}O$ (*S.* 254—255).

5) ***Methylallylbutylcarbinol, 4-Methylokten(1)-ol(4)*** $CH_2:CH.CH_2.C(OH)(CH_3).(CH_2)_2.C_2H_5$. Kp: 177—178°. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 258.

6) ***Methylheptylencarbinol, 2,3-Dimethylhepten(3)-ol(6)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH:C(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von 20 g Methylheptylenketon in 200 g absoluten Alkohol (WALLACH, *A.* **275**, 169). — Flüssig. Kp: 185—187°. D^{21}: 0,848. n_D: 1,4458. Nimmt direct Brom auf. Geht durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder mit verdünnter H_2SO_4 in ein isomeres Oxyd über.

Oxyd $CH_3.CH.C_2H_4.C(CH_3).CH(CH_3)_2$ (mit └—O—┘). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Methylheptylencarbinol mit verdünnter H_2SO_4 (1:3) (WALLACH, *A.* **275**, 170). — Flüssig. Kp: 149—151°. D^{20}: 0,847. n_D: 1,42693. Nimmt direct kein Brom auf.

7) ***Methylallyltertiärbutylcarbinol, 2,2,3-Trimethylhexen(5)-ol(3)*** $(CH_3)_3C.C(CH_3)(OH).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Pinakolin (95 g), Jodallyl (107 g) und Zink (GNEDIN, *J. pr.* [2] **57**, 104). — Farblose Flüssigkeit (von campherartigem Geruch). Schmelzp.: —7°. Kp: 168,4 (corr.). D^{20}_0: 0,85535. n_D^{20}: 1,4476. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 259. Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu dem entsprechenden Glycerin $C_9H_{20}O_3$, mit überschüssigem $KMnO_4$ zur β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure.

8) ***Camphelylalkohol*** $\begin{matrix} CH_3.CH . C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(OH).C_2H_5 \end{matrix}$ (?) (WAGNER, *Ж.* **28**, 84). *B.* Entsteht neben Campholen C_9H_{16} aus salzsaurem Camphelylamin und $AgNO_2$ (ERRERA, *G.* **23** [2], 510). — Prismen. Schmelzp.: 25—26° Kp: 179—180°. Liefert ein sublimirbares, bei 36—37° schmelzendes Hydrat $C_9H_{18}O + \frac{1}{2} H_2O$.

9) ***Dimethyl-α-Oxäthylpentamethan, 1,2-Dimethyl-4-Aethylol(4¹)-Cyclopentan*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ CH_3.CH.CH_2 \end{matrix}\!>\!CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Entsteht neben Dipropyläthylmethan beim Erhitzen von Dibrom-Dipropylisopropylalkohol (s. S. 81) mit Zinkstaub und Alkohol (OBERREIT, *B.* **29**, 2004). — Kp: 158—159°.

10) ***1,2,4-Trimethylcyclohexanol(3), Trimethylhexamethylenalkohol*** $CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH(CH_3).CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!CH(OH)$. *B.* Bei der Reduction von 1,2,4-Trimethylcyclohexanon(3), gelöst in wasserfreiem Aether, mit Natrium (ZELINSKY, REFORMATZKY, *B.* **28**, 2945). — Mentholartig riechendes Oel. Kp_{747}: 193—195°. D^{17}_4: 0,9119.

11) ***Dihydroisophorol, 1,3,3-Trimethylcyclohexanol(5)*** $CH(OH)\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix}\!>\!CH_2$.

a) trans-Form. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Natrium in die Lösung des Isophorons in wasserhaltigem Aether oder in absolutem Alkohol (KERP, *A.* **290**, 139; KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 194). — Krystallinisch. Schmelzp.: 37°. Kp_{15}: 87° (KE.). Schmelzpunkt: 34,5°. Kp_{770}: 196,5°. Kp_{15}: 95°. D^{40}_4: 0,8778 (KN.).. Riecht ähnlich wie Menthol.

b) cis-Form. *B.* Durch Einwirkung von HJ, Zink und Eisessig auf die Trans-Verbindung (Knoevenagel, *A.* **297**, 196). — Oelige Flüssigkeit. Kp_{12}: 92°. Kp_{750}: 201—203°. Kp: 202—204° (corr.). D^{16}_4: 0,9006. D^{40}_4: 0,8906. n_D: 1,4550. Kann durch Oxydation zum Dihydroisophoron und Reduction des letzteren in die Trans-Verbindung verwandelt werden.

Acetylderivat der beiden Dihydroisophorole. Kp: 209—210° (Kn.).

9. *Alkohole $C_{10}H_{20}O$ (*S. 255*).

Citronellole, Menthole u. s. w. *s. Bd. III, S. 465.*

1) ****Allyldipropylcarbinol, 4-Propylhepten(1)-ol(4)*** $CH_2:CH.CH_2.C(OH)(C_3H_7).CH_2.C_2H_5$ (*S. 255*). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 259.

6) ***Allylhexylcarbinol, Deken(1)-ol(4)*** $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Beim Auftröpfeln einer Lösung von 25 g Oenanthol und 27 g Allylbromid in 35 g absolutem Aether auf, im Wasserbade erwärmte, Zinkspähne (Fournier, *Bl.* [3] **11**, 361). — Flüssig. Kp: 210—212°. D^{15}: 0,848. n_D: 1,444. Bei der Oxydation entstehen Hexylallylglycerin, Oenanthsäure und β-Oxynonansäure (Wagner, *B.* **27**, 2435).

7) ***Menthonylalkohol*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CH_2.CH_2(OH)$ (?) *B.* Entsteht neben $C_{10}H_{18}$ beim Erwärmen von 20 g Menthonylaminbioxalat mit 80 ccm Wasser und der conc. Lösung von 12 g $NaNO_2$ (Wallach, *A.* **278**, 315). — Flüssig. Kp_7: 95—105°. D^{20}: 0,8315. n_D: 1,44809. $[\alpha]_D$: + 2,008°. Riecht nacht Linalool.

8) ***1,3-Diäthylcyclohexanol(2)*** $CH_2<\substack{CH_2.CH(C_2H_5)\\CH_2.CH(C_2H_5)}>CH(OH)$.

α-Modification: *B.* Entsteht neben der β-Modification bei allmählichem Eintragen von Natrium in die mit Wasser versetzte ätherische Lösung von 1,3-Diäthylcyclohexanon(2) (Zelinsky, Rudewitsch, *B.* **28**, 1342). — Flüssig. Kp: 209—211°.

β-Modification: *B.* S. die α-Modification (Zelinsky, Rudewitsch). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

9) ***1-Methyl-3-Isopropylcyclohexanol(5)*** $CH(CH_3)<\substack{CH_2.CH(C_3H_7)\\CH_2.CH(OH)}>CH_2$.

a) trans-Form. *B.* Durch Reduction des 1-Methyl-3-Isopropyl-Cyclohexenons oder des entsprechenden Hexanons (Knoevenagel, *A.* **289**, 146; **297**, 182). — Kp: 227—228° (corr.). D^{22}: 0,8989. n_D: 1,45965.

b) cis-Form. *B.* Ein wahrscheinlich vorwiegend aus der cis-Form bestehendes Product entsteht durch Einwirkung von HJ, Zink und Eisessig auf das Product, welches aus 1-Methyl-3-Isopropyl-Cyclohexanon(5) durch Reduction mit Na und Alkohol entsteht (Knoevenagel, *A.* **297**, 169). — Farbloses, nach Menthol riechendes Oel. Kp_{749}: 224—225°. Kp_{760}: 226—227° (corr.). $D^{13,6}_4$: 0,9020. n_D: 1,46454.

Acetat. Kp_{752}: 235—236°.

Phenylurethan. Schmelzp.: 88°.

10) ***Campholalkohol.*** *B.* Entsteht neben Campholen C_8H_{14} aus Campholamin $C_{10}H_{19}.NH_2$ und HNO_2 (Errera, *G.* **22** II, 115). — Flüssigkeit. Kp: 203°.

11) ***α-Dekanaphtylalkohol.*** *B.* Beim Kochen des entsprechenden Acetates mit alkoholischem Kali (Subkow, *Ж.* **25**, 384). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: gegen 215°. D^0: 0,8856.

12) ***Secundäres β-Dekanaphtenol.*** *B.* Entsteht beim Verseifen von β-Dekanaphtenolacetat (Rudewitsch, *Ж.* **25**, 387; **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). — Farblose Flüssigkeit, welche bei — 18° noch nicht erstarrt. Kp_{760}: 223,5—225,5°. D^{20}_0: 0,8932. D^0_0: 0,9064. Giebt durch Oxydation ein Keton (Kp: 213—218°).

14) ***Tertiäres β-Dekanaphtenol.*** *B.* Aus tertiärem Aminodekanaphten und KNO_2 (Rudewitsch, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 177). — Kp_{749}: 204—206°.

9a. Alkohole $C_{11}H_{22}O$.

1) ***Methylallylhexylcarbinol*** $C_6H_{13}.C(CH_3)(C_3H_5).OH$. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 98 g Methylhexylketon und 130 g Allyljodid bei 0° auf gekörntes Zink (Bojanus, *Ж.* **24**, 472). — Kp: 215—216°.

2) ***Lanestol.*** *V.* An Säuren gebunden im Wollfett (Darmstädter, Lifschütz, *B.* **28**, 3134). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—87°.

3) ***1-Methyl-5-Isobutylcyclohexanol(3)*** $CH_3.CH<\substack{CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2]\\CH_2.CH(OH)}>CH_2$. Vgl. Knoevenagel, *A.* **289**, 151; **297**, 175.

9b. Lanolinalkohol $C_{12}H_{24}O$. *V.* Im Wollfett (MARCHETTI, *G.* **25** I, 43). — *Darst.* Man giesst 300 g geschmolzenes käufliches Lanolin in die kochende Lösung von 30 g Natrium in 1 L. absoluten Alkohols, kocht 5—6 Stunden lang am Kühler, verjagt dann den Alkohol, zerlegt den Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Hierbei bleibt der Lanolinalkohol ungelöst. — Pulver (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 102—104°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht Lanolinsäure $C_{12}H_{22}O_3$.

9c. 1-Methyl-5-Hexylcyclohexanol(3) $C_{13}H_{26}O = CH_3.CH<{}^{CH_2.CH(C_6H_{13})}_{CH_2.CH(OH)}>CH_2$. Vgl. KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 151; **297**, 175.

13a. Hippokoprosterin $C_{27}H_{54}O$ (oder $C_{27}H_{56}O$?). *V.* In den Fäces von Pferden (BONDZYNSKI, HUMNICKI, *H.* **22**, 409). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°. Die ätherische Lösung ist schwach rechts drehend. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol. Addirt nicht Brom. Die Lösung in $CHCl_3$ wird durch Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 erst intensiv violett, dann grün gefärbt.

3. *Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ (*S. 256—257*).

1. *Propargylalkohol, Propin(1)-ol(3) $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$ (*S. 256*). Schmelzp.: — 17° (LESPIEAU, *A. Ch.* [7] **11**, 281).

Jodpropinol C_3H_3OJ. ***1-Jod-Propin(1)-ol(3)*** $CJ:C.CH_2.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Jodjodkalium-Lösung auf die Kupferoxydulverbindung des Propargylalkohols (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 273). — Schmelzp.: 43—44°. Ammoniakalisches Kupferchlorür giebt einen gelben Niederschlag.

1a. Tetrahydrophenol $C_6H_{10}O = CH<{}^{CH-CH_2}_{CH.CH_2}>CH(OH)$ *s. Bd. II, S. 643.*

3. *Alkohole $C_8H_{14}O$ (*S. 257*).

2) ***Diallyläthylalkohol, 4-Methylol-Heptadiën(1,6)*** $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CH_2(OH)$. *B.* Beim Erhitzen von Diallyläthylaminnitrit auf 80° (OBERREIT, *B.* **29**, 2007). — Kp: 170—173°. Nicht mischbar mit Wasser.

4. *Alkohole $C_9H_{16}O$ (*S. 257*).

3) ***2,6-Dimethylheptadiën(1,6)-ol(4)*** $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2.C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Triacetonalkadiamin durch erschöpfende Methylirung unter Zulauf von Alkali:

$$(CH_3)_2\underset{NH_2}{C}.CH_2.CH(OH).CH_2.\underset{NH_2}{C}(CH_3)_2 + 6CH_3J + 6KOH = {}^{CH_2}_{CH_3}>C.CH_2.CH(OH).CH_2.C<{}^{CH_2}_{CH_3} + 2N(CH_3)_3 + 6KJ + 6H_2O.$$

Oder aus dem N-Methyltriacetonalkamin durch Schütteln seines Jodmethylats mit Silberoxyd in wässeriger Lösung und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlösung, wodurch unter Ringsprengung zunächst der Körper ${}^{CH_2}_{CH_3}>C.CH_2.CH(OH).CH_2.\underset{N(CH_3)_2}{C}(CH_3)_2$ entsteht, der dann durch Methylirung und Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd in analoger Weise Abspaltung von Trimethylamin erfährt wie oben (Chem. Fabr. vorm. E. SCHERING, D.R.P. 96657; *C.* **1898** II, 157). — Farbloses Oel. Kp: 178—179°. Sehr wenig löslich in Wasser. Besitzt einen dem Geraniol ähnlichen Geruch. Liefert, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, einen cymolähnlich riechenden Körper.

4) ***Diallylisopropylalkohol, 4-Aethylol(4¹)-Heptadiën(1,6)*** $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Bei der Reduction der mit Wasser unterschichteten Lösung von Diallylaceton in Aether mit Natrium (OBERREIT, *B.* **29**, 2002). — Oel. Kp: 184—185°. Verbindet sich mit 2 Mol. HBr.

5) ***Camphorol.*** *B.* Entsteht neben dem Pinakon $C_{18}H_{30}O_2$ bei der Reduction von Campherphoron mit Natrium (und wasserhaltigem Aether) (KERP, *A.* **290**, 143). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{16}: 77—81°.

6) ***Fenchocamphorol.*** *B.* Durch Reduction von Fenchocamphoron mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **300**, 316). — Borneolähnlich riechende Nadeln. Schmelzp.: 128—130°.

7) ***Isolauronolalkohol.*** *B.* Durch Reduction von Isolauronylchlorid oder Isolauronolaldehyd (BLANC, *C. r.* **124**, 469). — Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{760}: 196°.

8) ***Camphenilol*** C_8H_{14}:CH(OH) = $CH_2.CH$—, $C(CH_3)_2$ >CH.OH (?), $CH_2.C(CH_3)$. *B.* Durch Reduction von Camphenilon mittels Natriums in Alkohol (JAGELKI, *B.* **32**, 1503). — Blättchen. Schmelzp.: 84°. Kp_{11}: 88,5—89°.

5. *Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (*S. 257*).

Borneole, Geraniol, Linalool u. s. w. *s. Bd. III S. 468 ff.*

5) ***1, 3, 3, 4, 4-Pentamethylcyclopenten(1)-ol(2)*** $(CH_3)_2C.CH_2.C.CH_3$ | ⫽ $(CH_3)_2C.C.OH$. *B.* Aus Acetylaminopentamethylcyclopenten durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 110—120°. — Beim Kochen von α-Desoxymesityloxydoxim mit 25%iger Schwefelsäure (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 317). — Stark lichtbrechendes, campherähnlich riechendes Oel. Kp_8: 60—62°. Kp_{34}: 93—95°. Kp: 190—195°. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Tetramethylbernsteinsäure, in verdünnterer Lösung eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure. (Schmelzp.: 119—120°).

6) ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Durch Reduction des dem Campher isomeren Methylketons der Isolauronolsäure mit Natrium in wässerig-ätherischer Lösung (BLANC, *C. r.* **124**, 625). — Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 205°. Unlöslich in Wasser.

6. Alkohol $C_{11}H_{20}O$.

2, 6 - Dimethylnonadiën (2, 8)- ol (6), Homolinalool $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, während 2 Stunden, eines Gemisches aus 150 g Allyljodid und 120 g 2-Methyl-Hepten(2)-on(6) in granulirtes Zink (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 693). Nach 3 tägigem Stehen in der Kälte und nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur versetzt man mit Eiswasser. Zur Trennung von unverändertem Keton wird das Acetat dargestellt. — Flüssig. Kp_{14}: 102—104°. D^{20}: 0,8618. n_D: 1,46534. — Zerfällt mit starken organischen Säuren in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$.

4. *Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ (*S. 258*).

I. *Alkohole $C_{10}H_{16}O$ (*S. 258*).

2) ***Methylisopropylidencyclohexenol*** $(CH_3)_2C:C<{CH_2.CH_2 \atop CH(OH).CH}>C.CH_3$. *B.* 500 g Citral, 2 kg Essigäther und 500 g H_2SO_4 (50%ig) werden geschüttelt; nachdem die Producte sich gemischt haben, wird mit Na_2CO_3 neutralisirt (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 409). — Angenehm nach Orangen und Bergamott riechendes Oel. Kp_{12}: 96—97°. D: 0,94612. n_D^{16}: 1,397. Geht bei Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln in Cymol über.

Ia. Peruviol $C_{13}H_{22}O$, s. Spl. zu Bd. III, S. 561.

B. *Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 258—272*).

I. *Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$ (*S. 258—267*).

I. *Aethylenglykol, Aethandiol(1,2) $C_2H_6O_2$ = OH.CH_2.CH_2.OH (*S. 259*). *Darst.* Man kocht 8—10 Stunden am Kühler 188 g Aethylenbromid, 138 g K_2CO_3 und 1 L. Wasser, giebt dann wieder 188 g $C_2H_4Br_2$ und 138 g K_2CO_3 hinzu, kocht abermals u. s. w., bis 1128 g $C_2H_4Br_2$ verbraucht sind. Das ausgeschiedene KBr wird von Zeit zu Zeit abgesogen und mit absolutem Methylalkohol gewaschen. Man destillirt unter Anwendung eines Siederohres das meiste Wasser ab, fällt den Rückstand mit Methylalkohol und destillirt von der abfiltrirten Lösung den Holzgeist ab. Der Rückstand wird durch Methylalkohol und Aether von allem KBr befreit, dann destillirt, schliesslich im Vacuum

(HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 176). — Man erhitzt 300 g Kaliumacetat mit 300 g Methylalkohol, 25 g Wasser und 290 g $C_2H_4Br_2$ 4 Stunden lang auf 150°, saugt das KBr ab, erhitzt das Filtrat 10 Stunden lang auf 165° und fractionirt (HENRY, *Bl.* [3] **17**, 207). — 146 g Aethylendiacetin versetzt man nach und nach mit 74 g pulverisirtem Calciumhydroxyd und destillirt nach Beendigung der Reaction aus dem Oelbad im Vacuum. (Ausbeute 93%) (HENRY, *R.* **18**, 225).

Schmelzp.: —17,4° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). Kp: 197,37°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Volumen 281,4 Cal (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **14**, 187. Glykol kann aus seiner wässerigen Lösung durch Fractionirung leicht wasserfrei gewonnen werden. Wird aus der wässerigen Lösung durch KOH oder K_2CO_3 nicht abgeschieden. 1,1 Thl. Glykol löst sich in 100 Thln. Aether (KNORR, *B.* **30**, 912 Anm.). — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 297. Giebt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen Glykolaldehyd (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 2). Beim Einleiten von Chlor in auf 140° erhitztes Glykol entstehen Chloräthylalkohol, Aethan-1,2-Tetroxydiäthan $C_6H_{10}O_4$ (s. Spl. zu S. 966) und Polyäthylenglykole (DONEIN, *M.* **16**, 3). Vereinigt sich mit Aldehyden beim Erwärmen mit syrupöser Phosphorsäure leicht zu Acetalen (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 275). — Verbindung $C_2H_6O_2$.HBr. Entsteht bei der Einwirkung von HBr auf Aethylenglykol, wobei die ganze Masse erstarrt (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 904; *C.* **1899** I, 592). Schmelzp.: 50—51° (in zugeschmolzener, mit HBr gefüllter Kapillare). — Alkoholate $Na_2.C_2H_4O_2 + 10H_2O$. *Darst.* Man trägt in die Lösung von 4,6 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol 6,2 g Glykol ein, erhitzt erst einige Zeit auf 100°, dann bis auf 150—160° und entfernt den Rest des Alkohols im Vacuum (VORLÄNDER, *A.* **280**, 182).

S. 260, Z. 11 v. o. statt: „Zeidler" lies: „Zeller".
*S. 260, Z. 4 v. u. statt: „A. ch. [3] **39**" lies: „A. ch. [3] **69**".*

2. *Propylenglykole $C_3H_8O_2$ (*S. 261—262*).

1) ***Gewöhnliches Propylenglykol, Propandiol(1,2)*** $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$ (*S. 261*). *B.* Beim Gähren von inactivem Propylenglykol mit Bacterium termo entsteht linksdrehendes Propylenglykol (LE BEL, *J.* **1881**, 512). — Propylenglykol wird durch Bromwasser im Sonnenlicht zu Acetol oxydirt; daneben entsteht etwas Methylglyoxal (KLING, *C. r.* **129**, 219). Activirung durch Mikroben: PÉRÉ, *C.* **1897** II, 517. Einwirkung des Sorbosebakteriums: KLING, *C. r.* **128**, 244.

2) ***Normales Propylenglykol, Propandiol(1,3)*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 262*). *B.* Glycerinmonochlorhydrin aus Allylalkohol wird mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer HCl-Lösung reducirt (HENRY, *C.* **1897** I, 261). — *Darst.* 112 g Trimethylendiacetin werden nach und nach mit 70 g gepulvertem Kaliumhydrat versetzt; nach Beendigung der Reaction destillirt man aus dem Oelbade im Vacuum. Ausbeute 83% (HENRY, *C.* **1899** I, 968). — Kp: 210°. — Verbindung $C_3H_8O_2$.HBr. Schmelzp.: 52—53° (in zugeschmolzener, mit HBr gefüllter Capillare) (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 904; *C.* **1899** I, 592).

*Chlortrimethylenglykol $C_3H_7O_2Cl$. ***2-Chlorpropandiol(1,3)*** $CH_2(OH).CHCl.CH_2.OH$ (*S. 262*). *B.* Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HENRY, *C.* **1897** I, 741). — Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam das Propandiol(1,3).

Bromnitrotrimethylenglykol $C_3H_6O_4NBr$. **2-Brom-2-Nitropropandiol(1,3)** $CH_2(OH).CBr(NO_2).CH_2.OH$. *B.* Aus Monobromnitromethan durch Condensation mit Methanal (HENRY, *R.* **16**, 251; MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 106° bis 107° (M.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

3. *Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$ (*S. 262—263*).

2) ****β-Butylenglykol, Butandiol(1,3)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$ (*S. 262*). *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von salzsaurem Tetramethylendiamin mit $AgNO_2$ (DEMJANOW, *Ж.* **24**, 354). — *Darst.* Man trägt allmählich, unter zeitweiligem Ansäuern mit Chlorwasserstoff, Natriumamalgam in die kalte Lösung von 1 Thl. Aldol in 10 Thle. Wasser ein (DEMJANOW, *B.* **28**, 22). — Kp: 204—206° (D.).

2-Brom-2-Nitrobutandiol-1,3 $C_4H_8O_4NBr = CH_3.CH(OH).CBr(NO_2).CH_2.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Methanal auf Nitrobromisopropylalkohol, sowie von Aethanal auf Nitrobromäthanol (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Farblose, schöne Krystalle, unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 94—96°.

3) ***Tetramethylenglykol, Butandiol(1,4)*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 262*). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von $AgNO_2$ auf salzsaures Tetramethylendiamin (DEMJANOW, *Ж.* **24**, 354).

7) ***2-Methylpropandiol(1,3)*** $OH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$.

2-Nitro-2-Methylpropandiol(1,3) $C_4H_9O_4N = CH_3.C(NO_2).(CH_2.OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von wenig $KHCO_3$ in ein Gemisch aus Nitroäthan, Formaldehyd und Wasser (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 1002). — Monokline (CESARÒ, *C.* **1897** II, 179) Krystalle. Schmelzp.: 139° bis 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. *Amylenglykole $C_5H_{12}.O_2$ (*S. 263—264*).

2) * ***Pentamethylenglykol, Pentandiol(1,5)*** $CH_2(OH).(CH_2)_3.CH_2(OH)$. (*S. 263*). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 273.

S. 264, Z. 17 v. o. statt: „s-Methyläthyläthylenglykol" lies: „a-Methyläthyläthylenglykol".

10) ***2-Methylbutandiol(1,3)*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.OH$.

2-Nitro-2-Methylbutandiol(1,3) $C_5H_{11}O_4N = CH_3.CH(OH).C(CH_3)(NO_2).CH_2OH$. *B.* Aus Formaldehydlösung, 2-Nitrobutanol(3) und wenig K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Schmelzp.: 78°. Löslich in Aether.

11) ***β-Methyltetramethylenglykol, 2-Methylbutandiol(1,4)*** $CH_2(OH).CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Entsteht neben dem Alkohol $C_5H_{10}O$ und β-Methylerythren(?) C_5H_8 bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. $AgNO_2$ in die Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 1,4-Diamino-2-Methylbutan in wenig Wasser (EULER, *B.* **28**, 2955). — Hellgelbliches Oel. Kp_{20}: 115—140°. Mischbar mit Wasser.

12) ***2-Methylbutandiol(2,4)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-2,4 Dichlorbutan oder 2-Methyl-2,4-Dibrombutan mit einer wässerigen Pottaschelösung (KONDAKOW, *Ж.* **24**, 513; IPATJEW, WITTORF, *J. pr.* [2] **55**, 3). — Dicker Syrup. Kp: 202—203°. D^0: 0,9951. D^{20}: 0,9892. $KMnO_4$ erzeugt β-Oxyvaleriansäure.

13) ***2-Methylolbutanol(1)*** $CH_3.CH_2.CH(CH_2OH)_2$.

2-Nitro-2-Methylolbutanol(1) $C_5H_{11}O_4N = CH_3.CH_2.C(NO_2)(CH_2.OH)_2$. *B.* Aus Nitrobutylalkohol und Methanal, sowie aus Nitropropan und 2 Mol.-Gew. Methanal in Gegenwart von K_2CO_3 (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aether.

14) ***2,2-Dimethyl-Propandiol(1,3)*** $(CH_3)_2C(CH_2.OH)_2$. *B.* Bei 18 Tage langem Stehen unter Umschütteln von 50 g Isobutyraldehyd mit 220 g Formaldehydlösung (von 40%), 325 g Wasser und 75 g, vorher mit Wasser gelöschtem, Kalk (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 38; vgl. A., T., *B.* **27**, 1088). Man erhitzt einige Stunden auf 100°, entfernt den Kalk aus der filtrirten Lösung durch Oxalsäure, dampft ein und destillirt den zurückbleibenden Syrup im Vacuum. — Entsteht, neben Isobuttersäure, bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, eines Gemenges aus 180 g Isobutyraldehyd und 95 g Formaldehydlösung (von 40%) in die Lösung von 70 g KOH in 514 g absoluten Alkohol (JUST, *M.* **17**, 77). Man leitet nach 12 Stunden CO_2 ein, verjagt den Alkohol, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 127° (J.), Schmelzp.: 129° (A., T.). Kp: gegen 110° (im Vacuum). Kp_{15}: 125—130°. Kp_{747}: 206°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Dimethylmalonsäure und Aceton. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Ameisensäure und Essigsäure.

Halogenderivate von Amylenglykolen, deren Constitution nicht sicher bekannt ist.

Dichloramylenglykol, Dichlorhydrin des Isoprenerythrits $C_5H_{10}O_2Cl_2 = CH_2(OH).CCl(CH_3).CH(OH).CH_2Cl$ oder $CH_2(OH).CCl(CH_3).CHCl.CH_2OH$(?). *B.* Aus Isopren und unterchloriger Säure (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 885; *C.* **1899** I, 590). — Krystalle. Schmelzp.: 82,5°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht eine Verbindung $C_5H_9O_2Cl$.

Verbindung $C_5H_9O_2Cl = \begin{matrix} CH_3.CCl.CH_2- \\ \vdots \\ CHOH-CH_2 \end{matrix} \Big\rangle O$ (?) oder $\begin{matrix} CH_3.CCl-CH_2OH \\ \vdots \\ CH-CH_2 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Dichlorhydrin des Isoprenerythrits $C_5H_8Cl_2(OH)_2$ (s. oben) durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr bei 120° (M., *C.* **1899** I, 590). — Schmelzp.: 72,5—73°. Sublimirt leicht. Löslich in Wasser und Aether.

Dibromamylenglykol $C_5H_{10}O_2Br_2$.

1) ***Isoprendibromglykol*** $CH_2Br.CBr(CH_3).CH(OH).CH_2.OH$ oder $CH_2(OH).C(OH)(CH_3).CHBr.CH_2Br$ oder $CH_2Br.C(OH)(CH_3).CH(OH).CH_2Br$.(?). *B.* Durch Oxydation von Isoprendibromid mit 1% $KMnO_4$-Lösung (MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 885; *C.* **1899** I, 591). —

Lange farblose und geruchlose Prismen aus heissem Aether. Schmelzp.: 126,5°. Sublimirt oberhalb des Schmelzpunktes.

2) ***Isoprendibromhydrin*** $CH_2(OH).CBr(CH_3).CH(OH).CH_2Br$ oder $CH_2(OH).CBr(CH_3).CHBr.CH_2OH$(?). *B.* Aus Isopren und unterbromiger Säure unter Eiskühlung (M.). — Sechsseitige Täfelchen. Schmelzp.: 86°. Löslich in Alkohol.

5. *Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$ (*S. 264—265*).

5) ****Methylisopropyläthylenglykol*** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ (*S. 265*) *von* Fossek. Swoboda (*M.* **11**, 389) *ist erkannt als* ***2,2-Dimethylbutandiol(1,3)*** $CH_2(OH).C(CH_3)_2.CH(OH).CH_3$ (vgl. Lieben, *M.* **17**, 69). *B.* Durch Reduction des Aldols $C_6H_{12}O_2$ (aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd) mit Aluminiumamalgam (Lilienfeld, Tauss, *M.* **19**, 77). — Farbloses, dickes Oel. Kp: 208°. Kp_{21}: 118°. Krystallisirt nicht. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Oxysäure $C_6H_{12}O_3$ und Isopropylmethylketon.

6) ****Pinakon, 2,3-Dimethylbutandiol(2,3)*** $(CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3)_2$ (*S. 265*). *B.* Beim Behandeln von $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ mit $KMnO_4$-Lösung (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 479). — *Darst.* {Eine wässerige Lösung u. s. w. . . . (Friedel, Silva, *J.* **1873**, 340)}. Statt der K_2CO_3-Lösung benutzt man besser 150 ccm Kalilauge (von 30%) auf je 100 ccm Aceton (Thiele, *B.* **27**, 455). — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Pinakolin $C_6H_{12}O$, etwas 2,3-Dimethyl-Butadiën(1,3) C_6H_{10} und Wasser. Wird gleichfalls in Pinakolin übergeführt durch 12-stdg. Erhitzen mit der zehnfachen Menge Wasser und dem halben Gewicht Oxalsäure oder bei 3—4-stdg. Kochen mit ca. 50%iger Lösung von Weinsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure; dagegen bleibt es beim Kochen mit Sodalösung oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° unverändert (Vorländer, *B.* **30**, 2266). HBr erzeugt 2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutan. $POCl_3$ liefert den Alkohol $C_6H_{12}Cl.OH$; PCl_3 liefert wenig des krystallisirten Chlorides $C_6H_{12}Cl_2$ (Schmelzp.: 160°.) PBr_3 liefert das Bromid $C_6H_{12}Br_2$. Essigsäureanhydrid liefert in der Kälte allmählich etwas Diacetat $C_6H_{12}(O.C_2H_3O)_2$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht daneben Dimethylbutadiën C_6H_{10}.

*Pinakonhydrat $C_6H_{14}O_2.6H_2O$ (*S. 265*). Schmelzp.: 56° (Couturier).

7) ***Hexandiol(1,6)*** $OH.CH_2.[CH_2]_4.CH_2OH$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 15 g 1,6-Dibromhexan mit 50 ccm Wasser unter zeitweiligem Zusatz von etwas K_2CO_3 (Haworth, Perkin, *Soc.* **65**, 598). — Syrup. Kp: 235—240° (unter schwacher Zersetzung). Mischbar mit Wasser und Alkohol.

8) ***2-Methylpentandiol(1,3)*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Man lässt Propionaldol mit Aluminiumamalgam mehrere Tage stehen und fractionirt die Lösung im Vacuum (Thalberg, *M.* **19**, 157). — Farblose, dickliche Flüssigkeit. Kp: 214°. Kp_{26}: 125—126°.

9) ***2,2-Dimethylbutandiol(3,4), Pseudobutyläthylenglykol*** $(CH_3)_3C.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Beim Eintröpfeln von 25 g $KMnO_4$, gelöst in $2^1/_2$ L. Wasser in ein Gemisch aus 20 g $(CH_3)_3C\,CH:CH_2$ und 350 ccm Wasser (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 473). — Dickflüssig. Kp: 197°. D^0: 0,9986. Mischbar mit Wasser u. s. w.

S. 265, Z. 17 v. u. statt: „Divinylykoltetrabromid" lies: „Divinylglykoltetrabromid".

S. 265, Z. 14 v. u. statt: „Griner, thèse S. 69" lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 373".

2-Nitro-3-Methyl-2-Methylolbutanol(1) $C_6H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH.C(NO_2)(CH_2.OH)_2$. *B.* Aus Nitroisobutan und 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3. Aus β-Nitroisobutylcarbinol und Formaldehyd (Shaw, *C.* **1898** I, 439). — Glänzende Blättchen. Löslich in Wasser.

6. *Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$ (*S. 265—266*).

1) ****Diisopropylglykol*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ (*S. 265*) *von* Fossek (*M.* **4**, 664) *ist erkannt als* ***2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$ (vgl. Lieben, *M.* **17**, 69). *B.* Entsteht neben wenig 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-al(1), bei 5-wöchentl. Stehen von 1 Vol. Isobutyraldehyd mit 1 Vol. Kalilauge (92,347 g in 1 L.) (Brauchbar, *M.* **17**, 641; vgl. Fossek, *M.* **4**, 664). Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Natriumamalgam in die, mit verdünnter H_2SO_4 versetzte Lösung von Diisobutyraldehyd in wenig Alkohol (Br., *M.* **17**, 645; vgl Urbain, *Bl.* [3] **13**, 1049, 1051; Franke, *M.* **17**, 673). Beim Eintröpfeln, anfangs unter Kühlung, von 20 g alkoholischer Natronlauge (von 5%) in 20 g reinen Isobutyraldehyd (Fr.). — Kp_{14}: 120° bis 122°. Mit Vitriollösung unter Kühlung entsteht die Verbindung $C_8H_{17}O_2.SO_3H$ (s. Spl. zu S. 334). Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen Tetramethyltetramethylenoxyd und Bistetramethyltetramethylenoxyd. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-säure(1) und Diisopropylketon.

2) * ***Dimethylpinakon, 3,4-Dimethylhexandiol(3,4)*** $C_2H_5.C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).C_2H_5$ (*S. 266*). a) Feste Modification. Liefert mit Vitriolöl in der Kälte wesentlich das Keton $C_2H_5.CO.C(CH_3)_2.C_2H_5$. Beim Kochen mit H_2SO_4 (5%) entstehen ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, ein Oxyd $C_8H_{16}O$ (Kp: 132—139°) und nur wenig Keton $C_2H_5.CO.C_5H_{11}$ (Herschmann, *M.* **14**, 244).

S. 266, Z. 12 v. o. statt: „Schramm, 16, 1582" lies: „Schramm, B. 16, 1582".

5) ***Oktandiol(4,5)*** $CH_3.(CH_2)_2.CH(OH).CH(OH).(CH_2)_2.CH_3$. **2,3,6,7-Tetrabromoktandiol(4,5)**, **Dipropenylglykoltetrabromid** $CH_3.(CHBr)_2.CH(OH).CH(OH).(CHBr)_2.CH_3$. Bildet zwei isomere Formen: Nadeln vom Schmelzp. 123° und Blättchen vom Schmelzp. 171°; die letztere ist leichter löslich in Benzol und Chloroform (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 270).

6) ***4-Methyl-Heptandiol(3,4)*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 10 g Methylpropylbutylen $C_2H_5.CH:C(CH_3).C_3H_7$ und 200 g Wasser mit einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 800 g Wasser (Paufilow, *Ж.* **24**, 474). — Flüssigkeit. Kp: 215—220°.

7. *Glykole $C_9H_{20}O_2$ (*S. 266*).

* ***Isopropylisobutyläthylenglykol*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 266*) von Fossek, Swoboda (*M.* **11**, 384), *ist erkannt als* ***2,2,5-Trimethylhexandiol(1,3)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$, (vgl. Lieben, *M.* **17**, 70). *B.* Aus einem Gemisch von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd mit alkoholischer Kalilauge (Lilienfeld, Tauss, *M.* **19**, 61). — Kp_{16}: 135°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine Oxysäure $C_9H_{18}O_3$ und ein Keton(?) $C_8H_{16}O$.

S. 266, Z. 23 v. u. statt: „Keton $C_9H_{18}O$" und „Keton $(C_9H_{18}O)_2$" lies: „Oxyd $C_9H_{18}O$" und „Oxyd $(C_9H_{18}O)_2$".

8. *Glykole $C_{10}H_{22}O_2$ (*S. 266*).

5) ***2,6-Dimethyloktandiol(2,8), Oxyhydrocitronellol*** $CH_3.C(CH_3)(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CH_2.CH_2.OH$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxyhydromenthonylamin (Wallach, *A.* **278**, 302; **296**, 130). — Zähflüssiges Oel, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Kp_{19}: 153—156°. Spaltet beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 Wasser ab unter Bildung von Menthocitronellol.

6) ***2,2,5,5-Tetramethylhexandiol(3,4)*** $(CH_3)_3C.CH(OH).CH(OH).C(CH_3)_3$. *B.* Findet sich unter den Reductionsproducten eines Gemisches aus Trimethylessigsäure und Trimethylessigsäurechlorid durch Natriumamalgam (Tissier, *A. ch.* [6] **29**, 355). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Kp: 185—187°.

8a. Glykol $C_{11}H_{24}O_2$.

3,7-Dimethylnonandiol(2,8) $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).[CH_2]_3.CH(CH_3).CH(OH).CH_3$. *B.* Entsteht neben Tetramethylcycloheptandiol $C_{11}H_{22}O_2$ (s. S. 96) beim Eintragen (in Stückchen zu 1 g) von 50 g Natrium in ein Gemisch aus 20 g 3,7-Dimethynonandion(2,8), 100 ccm reinem Aether und 200 ccm conc. wässeriger Sodalösung (Kipping, *Soc.* **63**, 113). — Oel. Kp_{60}: 195—196°. Kp_{120}: 220,5°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Mischbar mit Alkohol und Aether.

9. *Glykole $C_{12}H_{26}O_2$ (*S. 266—267*).

3) * ***3,4-Dihydroxy-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexan, 2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexandiol(3,4)*** $\begin{matrix}(CH_3)_3C.C(OH)CH_3\\ \vert \\ (CH_3)_3C.C(OH).CH_3\end{matrix}$ (*S. 267*). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Pinakolin und $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 497).

S. 267, Z. 15 v. o. statt: „$C_{25}H_{52}O$" lies: „$C_{25}H_{52}O_2$".

14. Psyllostearylalkohol $C_{33}H_{68}O_2 = C_{33}H_{66}(OH)_2$.

B. Entsteht aus der Verbindung $C_{66}H_{132}O_2$ (s. u.) durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (Sundwik, *H.* **25**, 116). — Krystallisirt mit Wasser in schrägen Tafeln, ist unlöslich oder schwer löslich in Aether, sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und Essigäther. Schmelp.: 87—88°.

Verbindung $C_{66}H_{132}O_2$. *V.* Wird von einer auf Erlenbäumen sitzenden Blattlaus (Psylla alni) ausgeschieden (Sundwik, *H.* **17**, 425; **25**, 116). Man entfettet die Insecten

durch Aether und kocht sie dann mit $CHCl_3$ aus. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem $CHCl_3$. Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid.

2. *Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 267—271*).

1. *Alkohole $C_3H_6O_2$ (*S. 267—268*).

1) ****Acetylcarbinol, Propanol(1)-on(2)*** $CH_3.CO.CH_2.OH$ (*S. 267*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Propandiol(1,2) im Sonnenlicht (Kling, *C. r.* **129**, 219).

Oxim $C_3H_7O_2N = CH_3.C(:N.OH).CH_2.OH$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methyl-2-Hydroxylaminopropandiol(1,3) mit HgO. Durch Oximirung von Acetylcarbinol (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 2059). — Prismen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 71° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich schwer in Benzol. Liefert mit Phenylhydrazin Methylglyoxalosazon.

3,3,3-Tribrompropanol(1)-on(2) $C_3H_3O_2Br_3 = CBr_3.CO.CH_2(OH)$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Bromtetronsäure mit 6 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 240). Entsteht neben Oxalsäure und Dibromdinitromethan(?), aus Bromtetronsäure und N_2O_3 und Eisessig (W., Schw., *A.* **291**, 247). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 174° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, Holzgeist und Aceton. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkwasser, in $CHBr_3$ und Glykolsäure.

2. *Alkohole $C_4H_8O_2$ (*S. 268*).

3) ***Aethylketol, Butanol(1)-on(2)*** $C_2H_5.CO.CH_2(OH)$. *B.* Entsteht, neben wenig einer polymeren Verbindung (Kp: 170—195°), beim Erhitzen von 10 g Tetrinsäure mit 60 g Wasser auf 205° (Wolff, *A.* **288**, 19). Man versetzt mit $CaCO_3$ und destillirt. — Oel. Kp_{741}: 155—156° (i. D., nicht unzersetzt). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt bei der Oxydation mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ in CO_2 und Propionsäure.

α-Dibromäthylketol, **3,3-Dibrombutanol(1)-on(2)** $C_4H_6O_2Br_2 = CH_3.CBr_2.CO.CH_2(OH)$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Brom in die heisse Lösung von Brommethyltetronsäure (dargestellt aus 9 g Methyltetronsäure, suspendirt in 80 g Wasser, und 13 g Brom) (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 243). — Glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Aether und warmem $CHCl_3$, schwer in Wasser und Ligroïn.

3. *Alkohole $C_5H_{10}O_2$ (*S. 268—269*).

3) ***Hydracetylaceton, Pentanol(2)-on(4)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* 105 g Aceton werden auf −12° abgekühlt, mit einer Lösung von 5 g KCN in 10 g Wasser versetzt und dazu 40 g frisch dargestellter Acetaldehyd gegeben (Claisen, *B.* **25**, 3165; *A.*, **306**, 324). — Wasserhelle Flüssigkeit von Glykolconsistenz und eigenthümlichem Geruch. Kp: 176—177°. Kp_{28}: 78°. D^4: 1,0091. D^{15}: 1,000. D^{25}: 0,9926. D^{65}: 0,9669. D^{100}: 0,9484 (Perkin, *Soc.* **65**, 828). D^{15}: 0,978 (Cl.). Mischbar mit Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform. Magnetisches Drehungsvermögen = 5,87 bei 14,9° (P., *Soc.* **69**, 1237). In kleinen Mengen lässt es sich unzersetzt destilliren, bei langsamem Destilliren grösserer Mengen bildet sich Aethylidenaceton. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Aethylidenaceton C_6H_8O über. — Phenylhydrazon: Schmelzp.: 85—87° (Cl.).

Trichlorderivat *siehe Chloralaceton Hptw. I, S. 979 und Spl. dazu.*

4) ***1-Aethyldiol(1¹,1²)-Cyclopropan*** $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots \\ CH_2\end{matrix}>CH.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Entsteht, neben seinen Oxydationsproducten, aus 12,5 g Vinyltrimethylen und 1800 ccm $KMnO_4$-Lösung von 2% (Gustavson, *J. pr.* [2] **54**, 100). — Süss schmeckender Syrup. Erstarrt nicht bei −20°. Kp: 206—207°. Kp_{30}: 115°. D^0_0: 1,094. D^{20}_0: 1,059. Bei der Oxydation mit HNO_3 entstehen *α*-Oxyglutarsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure u. s. w.

4. *Alkohole $C_6H_{12}O_2$ (*S. 269—270*).

1) ****Acetylbutylalkohol, Hexanol(1)-on(5)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 269*). *Darst.* Man tröpfelt, unter Abkühlen, 65 g Acetessigsäureester in die Lösung von 12 g Natrium in 130 g absoluten Alkohols ein, fügt 100 g 1,3-Dibrompropan hinzu und kocht 1 Stunde lang. Dann wird der Alkohol abdestillirt, das rückständige NaBr in möglichst

wenig Wasser gelöst und das abgeschiedene Oel, nach dem Waschen mit kalihaltigem Wasser, 3 Stunden lang mit 20 g HCl (D = 1,1) und 130 g Wasser gekocht. Von der gebildeten wässerigen Schicht destillirt man 20 ccm ab, versetzt den Rückstand mit festem K_2CO_3 und fractionirt das gefällte Oel. Man erhält hierbei das Anhydrid $C_6H_{10}O$, das man mit dem dreifachen Volumen Wasser 3 Tage stehen lässt. Man fällt den Alkohol durch K_2CO_3 und trocknet ihn im Exsiccator über H_2SO_4 (LIPP, *A.* **289**, 182). — Flüssig. Kp_{15}: 112—113°. D^0: 1,009. Zerfällt bei Destillation an der Luft in Wasser und das Anhydrid $C_6H_{10}O$.

*Anhydrid $C_6H_{10}O = \begin{matrix} CH_3.C:CH \\ \vdots \quad \vdots \\ O.C_3H_6 \end{matrix}$ (*S. 269*). *B.* {Bei längerem Kochen . . . (PERKIN, *Soc.* **51**, 723}; vgl. LIPP, *A.* **289**, 187). — Kp_{720}: 106—107°. D^0: 0,93233. Riecht stark nach Campher. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $C_6H_{13}O_2N = CH_3.C(N.OH).C_3H_6.CH_2.OH$. Syrup (LIPP, *A.* **289**, 191). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

5) ****Chinit, Cyclohexandiol(1,4)*** $(OH)CH<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH(OH)$ (*S. 270*).

a) cis-Chinit. *B.* Entsteht neben trans-Chinit, beim Eintragen von 260 g Natriumamalgam (3% Na), unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2, in eine gekühlte Lösung von 10 g 1,4-Diketohexamethylen und 4 g $NaHCO_3$ in 100 ccm Wasser (BAEYER, *A.* **278**, 92). Man stellt die Diacetylderivate dar und destillirt diese im Vacuum. Durch Absaugen des Destillates trennt man den festen trans-Diacetylchinit von anfangs flüssigem cis-Diacetylchinit. Die Diacetylderivate verseift man mit Baryt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 100—102°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Aether und $CHCl_3$. Schmeckt süss, dann bitter. Wird von $KMnO_4$ nicht verändert. Rauchende HBr erzeugt 1,4-Dibromcyclohexan.

b) trans-Chinit. *B.* Siehe cis-Chinit (BAEYER, *A.* **278**, 93). — Gleicht der cis-Form. Schmelzp.: 139°. Destillirt unzersetzt.

6) ***Hexen(3)-diol(3,4)*** $C_2H_5.C(OH):C(OH).C_2H_5$. *B.* Das Dipropionat entsteht beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Propionylchlorid (ANDERLINI, *G.* **25** II, 48). — Beim Verseifen des Dipropionats entsteht Hexanol(3)-on(4).

7) ***Hexanol(3)-on(4)*** $CH_3.CH_2.CO.CH(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Hexen(3)-diol(3,4)-Dipropionat (vgl. oben Nr. 6) mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali (ANDERLINI, *G.* **25** II, 51, 128). — Flüssig. Kp_{227}: 132—135°. $D^{10,6}{}_4$: 0,94191. Brechungsvermögen: 1,42948.

8) ***o-Naphtenglykol*** $C_6H_{10}(OH)_2$ (1,2). *B.* Aus Naphtylen durch Oxydation mit 2—4%iger $KMnO_4$-Lösung (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 22). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 99—100°. Kp: 225°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther. Schwer löslich in Aether.

5. *Alkohole $C_7H_{14}O_2$ (*S. 270*).

2) ***Acetoamylalkohol, 3-Methyl-Hexanon(2)-ol(6)*** $CH_3.CH(COCH_3).CH_2.CH_2.CH_2OH$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Methyl-γ-Brompropylacetessigester mit 2½%iger Kalilauge (neben seinem Anhydrid) (SACHS, *B.* **32**, 61). — Oel. Kp_{20}: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer in Wasser. Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in sein Anhydrid über.

Anhydrid $C_7H_{12}O = \begin{matrix} CH_3.C.CH_2.CH_2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH_3.C.O - CH_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Alkohol selbst, beim Kochen von Methyl-γ-Brompropylacetessigester mit 2½%iger Kalilauge. — *Darst.* Durch Destilliren des zugehörigen Alkohols unter gewöhnlichem Druck (SACHS). — Leichtbewegliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 37°. Kp_{760}: 131°. Riecht stark nach Campher. Geht bei mehrtägigem Schütteln mit Wasser in den Alkohol über.

6. *Alkohole $C_8H_{16}O_2$ (*S. 270*).

1) ****Butyroïn, Oktanol(4)-on(5)*** $C_3H_7.CO.CH(OH).C_3H_7$ (*S. 270*). *Darst.* Durch mehrstündiges Kochen von 10 Thln. Di-n-Propylacetylenglykol-Di-n-butyrat mit 12 Thln. KOH und 50 Thln. Wasser (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1218). — Kp_{155}: 150—154°. $D^{16,7}{}_4$: 0.91075. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 129. Kp_{13}: 80—110° unter geringer Zersetzung; reducirt warme FEHLING'sche Lösung (B., KL.). Wird von Phenylhydrazin in Dibutyrylosazon übergeführt. Bei der Einwirkung von Thioharnstoff entsteht α,β-Di-n-Propyl-μ-Mercaptoimidazol, bei der Einwirkung von Harnstoff Di-n-Propylacetylenmonoureïd (B., KL.).

4) ***2-Methylheptanol(2)-on(6)*** $(CH_3)_2C(OH).[CH_2]_3.CO.CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptproduct bei 1/4-stdg. Schütteln von 1 Thl. 2-Methyl-Hepten(2)-on(6) mit 10 Thln. H_2SO_4 (von 40%) (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 186). Beim Schütteln von Trimethyldehydrohexon $C_8H_{14}O$ (s. u.) mit verdünnter H_2SO_4 (V., *Bl.* [3] **17**, 189). Bei 3 Monate langem Stehen von 5-Jodpentanon(2) mit Aceton und Zinkstreifen (V., *Bl.* [3] **17**, 192). — Flüssig. Kp_{23}: 124° (dabei in Wasser und Trimethyldehydrohexon zerfallend). Verbindet sich direct mit HCl zu 2-Chlor-2-Methylheptanon(6).

Anhydrid, Trimethyldehydrohexon $C_8H_{14}O = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(CH_3)_2}{CH:C(CH_3)}>O$. *B.* Bei Einwirkung von 50%iger H_2SO_4 auf Methylheptenon. Durch Wasserspaltung aus 2-Methyl-Heptanon(6)-ol(2) (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 188). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 129°. D^{14}: 0,883. n_D^{25}: 1,470. Wird beim Kochen mit 10 Thln. Wasser in 2-Methyl-Heptanon-(6)-ol-(2) verwandelt, giebt mit HCl Chlormethylheptanon, mit Hydroxylamin das Oxim des 2-Methyl-Heptanon(6)-ol(2), durch Oxydation mit Permanganat Lävulinsäure.

Oxim $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2C(OH).(CH_2)_3.C(:N.OH).CH_3$. Zähflüssiger Syrup. Kp_{32}: 172°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 186, 189).

5) ***2-Methylheptanol(3)-on(6)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* In kleiner Menge neben 2-Methylheptanol(2)-on(6) bei 1/4-stdg. Schütteln von (1 Thl.) 2-Methylhepten(2)-on(6) mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 50%) (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 190). — Siedet unzersetzt bei 127° unter 27 mm. D: 0,950. n^{23}_D: 1,456. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ im Vacuum entstehen 2-Methylhepten(2)-on(6) und C_8H_{12} (Kp: 130°). Bei der Combination mit Phenylhydrazin entsteht dasselbe Derivat, wie aus 2-Methylhepten(2)-on(6).

6) ***Isobutyroïn, 2,5-Dimethylhexanol(3)-on(4)*** $(CH_3)_2CH.CO.CH(OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung des bei der Einwirkung von Natrium auf Isobutyrylchlorid entstehenden Diisopropylacetylenglykoldiisobutyrats mit wässerigem KOH, neben Isobuttersäure (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1221). — Oel. Kp_{14}: 75—77°. Kp_{760}: 152—154°. Riecht stark campherartig. Vereinigt sich mit Thioharnstoff zu $\alpha\beta$-Diisopropyl-μ-Mercaptoimidazol, mit Harnstoff zu Diisopropylacetylenmonoureïd.

7) ***1,4-Dimethylchinit, 1,4-Dimethylcyclohexandiol(2,5)***
$CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH).CH_2}{CH_2.CH(OH)}>CH.CH_3$. *B.* Bei der Reduction von Dimethyldiketohexamethylen (ZELINSKY, NAUMOW, *B.* **31**, 3206). — Syrupartige Masse.

Tribrommethylheptanolon $C_8H_{13}O_2Br_3$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. 2-Methyl-Hepten(4)-on(6) mit einer gekühlten Lösung von 3 Mol.-Gew. Brom in 2 Mol.-Gew. Natronlauge (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2723). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98—99°. Unbeständig.

8. *Alkohole $C_{10}H_{20}O_2$ (*S. 271*).

1) ****Isovaleroïn, 2,7-Dimethyloktanol(4)-on(5)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 271*). Kp_{97}: 153—155°. $D^{17,4}_4$: 0,90156. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 129. Kp_{13}: 80—105° (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1222).

Oxim $C_{10}H_{21}O_2N = C_4H_9.C(:N.OH).CH(OH).C_4H_9$. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 128° (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1223).

2) ***Menthenglykol, Menthandiol*** $C_{10}H_{18}(OH)_2$. *B.* Entsteht neben Menthenketol bei der Oxydation von Menthen mit $KMnO_4$-Lösung von 1% bei 0° (WAGNER, TOLOTSCHKO, *B.* **27**, 1640; TOLOTSCHKO, *Ж.* **29**, 54). — $Kp_{13,5}$: 129,5—131,5°. D^0: 1,0159. Scheidet beim Stehen Krystalle aus, die bei 76,5—77° schmelzen, und ist daher wohl ein Gemenge eines festen und flüssigen Isomeren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen die Acetate und ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Kp: 179—180°). Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht Menthon $C_{10}H_{18}O$.

3) ***Menthandiol(1,8)*** $CH_3.C(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.C(CH_3)_2.OH$ *s. Terpin Bd. III, S. 519 und Spl. dazu.*

4) ***Menthandiol(6,8).*** **Dichlorderivat, cis-1,2-Dichlormenthandiol(6,8)**
$C_{10}H_{18}O_2Cl_2 = CH_3.CCl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl.CH_2—}{CH(OH).CH_2}>CH.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus dem Anlagerungsproduct von HOCl an franz. Terpentinöl in essigsaurer Lösung geht (nach dem Neutralisiren in der Kälte) in Aether ein dickes Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$, das beim Stehen Krystalle abscheidet (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2074). — Kleine Krystalle aus Aether. Schmelzp.: ca. 136—137°. Inactiv oder schwach rechtsdrehend. Heisse Alkali-

lauge liefert neben viel Harz Pinoloxyd. Zinkstaub ergiebt reines Limonen und i-Sobrenol (Schmelzp.: 129—129,5°).

5) ***Menthoglykol aus Citronellol***, *s. im Spl. zu Bd. III, S. 475.*

9. 1,2,3,4-Tetramethylcycloheptandiol(2,3), Dihydroxytetramethylheptamethylen $C_{11}H_{22}O_2 = \begin{matrix} CH(CH_3).C(OH)(CH_3).C(OH)(CH_3) \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH(CH_3)$. *B.* Entsteht neben 3,7-Dimethyl-Nonandiol(2,8) (s. S. 92) beim Behandeln von 3,7-Dimethyl-Nonandion(2,8) (gemischt mit Aether und Sodalösung) mit Natrium (Kipping, *Soc.* **63**, 117). — Erstarrt bei −26° glasig. Kp_{60}: 179—180°. Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Riecht charakteristisch.

3. *Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 271*).

S. 271, Z. 16 v. o. statt: „Griner, thèse S. 66“ lies: „Griner, A. ch. [6] *26, 369“.*

1a. Oktadiën(2,6)-diol(4,5), Dipropenylglykol $C_8H_{14}O_2 = CH_3.CH:CH.[CH(OH)]_2 CH:CH.CH_3$. *B.* Durch Reduction des Crotonaldehyds mit dem Zinkkupferpaar (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 266). — Flüssig. Kp_9: 120—122°. Kp: 230° (unter Zersetzung). D^0: 0,9833.

1b. 1-Methyl-4-Aethyloncyclohexanol(2) $C_9H_{16}O_2 = CH_3.CO.CH < \begin{matrix} CH_2.CH(OH) \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. Trioxyhexahydrocymol (aus Dihydrocarveol) mit 1 Mol.-Gew. CrO_3 in H_2SO_4 (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2142). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 58—59°. Kp_{22}: 155—156°. D^{22}: 1,0203. n: 1,4734. — NaBrO erzeugt 1-Methyl-Cyclohexanol(2)-Carbonsäure(4).

Oxim $C_9H_{17}O_2N = C_9H_{16}O:N.OH$. Schmelzp.: 128° (Tiemann, Semmler).

2. *Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$ (*S. 271*).

1) * ***Camphenglykol*** $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH.OH \\ CH.OH \end{matrix}$ (*S. 271*). Schwer löslich in Ligroïn. Bei mehrtägigem Stehen mit $KMnO_4$-Lösung entstehen das Keton $C_9H_{14}O$ und Camphenylsäure.

2) ***Menthenketol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanol(4)-on(3)*** $(CH_3)_2CH.C(OH) < \begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.CH_3$. *B.* Findet sich neben Menthenglykol unter den Producten der Einwirkung von $KMnO_4$-Lösung von 1% auf Menthen (aus Menthol) bei 0° (Wagner, Tolotschko, *B.* **27**, 1639; Tolotschko, *Ж.* **29**, 51). — Flüssig. Kp_{13}: 104,5—105,5°. D^0: 0,9884.

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N = C_{10}H_{17}(OH):N.OH$. Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (Tolozcko, *Ж.* **29**, 53).

3) ***Alkohol*** $C_{10}H_{16}(OH)_2$. *B.* Das Diacetat entsteht neben Cymol aus Menthantriol $C_{10}H_{20}O_3$ und Essigsäureanhydrid bei 150° (Ginzberg, *Ж.* **28**, 126). — Schmelzp.: 63—64°. Kp: 259—260°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether. Mit $KMnO_4$-Lösung entsteht bei 0° der Alkohol $C_{10}H_{20}O_4$.

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$. Kp_{15}: 154—155° (G.).

4. *Alkohole $C_{14}H_{26}O_2$ (*S. 271*).

2) ***Pinakon des Methylcyclohexanons*** $[CH_2 < \begin{matrix} CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix} > C(OH)-]_2$. *B.* Bei der Reduction von Methylcyclohexanon in ätherischer Lösung mit Natrium (Wallach, *C.* **1898** I, 575). — Schmelzp.: 74°. Verliert bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und im Exsiccator Wasser und geht in ein Product vom Schmelzp.: 101—102° über.

3) ***Suberonpinakon*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} > C(OH).C(OH). < \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Suberylalkohol beim Eintragen von Natrium in die mit 1 Vol. Wasser versetzte Lösung von 22 g Suberon in 1 Vol. Aether (Markownikow, *Ж.* **27**, 286). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Schmilzt, einmal geschmolzen, bei 79—80°. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

4a. Pinakon $C_{18}H_{34}O_2$. *B.* Entsteht neben dem Alkohol $C_9H_{18}O$ (s. d.) bei der Reduction von Isophoron mit Natrium + Aether (KERP, *A.* **290**, 139). — Kryställchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 155°. Kp_{15}: 200—240°. Unlöslich in Ligroïn.

4b. Menthonpinakon $C_{20}H_{38}O_2$ s. Spl. zu Bd. III, S. 480.

4. *Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 271—272*).

1. Isobenzoglykol ist identisch mit Hydrochinon (GATTERMANN, FRIEDRICHS, *B.* **27**, 1942)

2. Alkohol $C_{20}H_{36}O_2 = C_{10}H_{17}O.C_{10}H_{18}(OH)$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von Dicampholyl in feuchtem Aether (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 334). — Prismatische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von CrO_3 zu Dicampholyl oxydirt.

Acetat $C_{22}H_{38}O_3 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{35}O$. Nädelchen aus (Alkohol). Schmelzp.: 54° (G.).

5. *Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (*S. 272*).

Hexadiindiol $C_6H_6O_2 = CH_2(OH).C{:}C.C{:}C.CH_2OH$. *Darst.* Die aus Propargylalkohol und ammoniakalischem Kupferchlorür entstehende Cu-Verbindung wird mit Ferricyankalium oxydirt (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 281). — Schmelzp.: 111—112°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig.

Pinakon $C_{12}H_{18}O_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2\\CH{:}C(CH_3)\end{matrix}>C(OH).C(OH)<\begin{matrix}CH_2\\C(CH_3){:}CH\end{matrix}>CH_2$. *B.* Entsteht neben 1-Methylcyclopentanol(2) beim Behandeln einer ätherischen Lösung von 1-Methylcyclopenten(1)-on(5) mit Wasser und Natrium (LOOFT, *B.* **27**, 1539). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 330°.

Campherphoronpinakon $C_{18}H_{30}O_2$. *B.* Entsteht neben dem Alkohol $C_9H_{16}O$ (s. d.) bei der Reduction von Campherphoron mit Natrium + Aether (KERP, *A.* **290**, 144). — Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 160—162°. Kp_{16}: 180—200°.

Camphenilonpinakon $C_{18}H_{30}O_2 = C_8H_{14}>C(OH).(OH)C<C_8H_{14}$. *B.* Bei wiederholter Reduction des Camphenilons in ätherischer Lösung mittels Natriums (JAGELKI, *B.* **32**, 1503). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 134°. Kp_{11}: 200—202°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Alkohole $C_{20}H_{34}O_2$.

1) ***2,6,11,15-Tetramethylhexadekatetren(2,6,10,14)-diol(8,9), Citralglykol*** $[(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3){:}CH.CH(OH).]_2$. *B.* Durch Reduction von Citral mit Zink in essigsaurer-alkoholischer Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 412). — Kp_{15}: 203—205°.

2) ***Dicarvelol*** $\left[CH_2<\begin{matrix}CH(OH)\quad CH(CH_3)\\CH[C({:}CH_2).CH_3].CH_2\end{matrix}>CH-\right]_2$. *B.* Durch Reduction von Dicarvelon mit Natrium in Alkohol (HARRIES, *B.* **32**, 1316; HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1324). — Prismen (aus Benzol), die von 117° ab sintern und bei 185° völlig geschmolzen sind. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, nicht in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit P_2O_5 Wasser ab unter Bildung von Biscarven und Cymol (?).

Dihydrobromid $C_{20}H_{36}O_2Br_2 = C_{20}H_{34}O_2.2HBr$. *B.* Aus Dicarvelol und HBr in Eisessig (H., K.). — Schmelzp.: 226°. Sehr schwer löslich, ausser in Benzol und Essigester.

3) ***Pinakon*** $(C_{10}H_{17}O)_2$. *B.* Bei der Reduction des dem Campher isomeren Methylketons der Isolauronolsäure mit Natrium (BLANC, *C. r.* **124**, 625). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn. Bei der Destillation wird die Verbindung in den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und das Keton $C_{10}H_{16}O$ gespalten.

C. *Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff (*S. 272—279*).

I. *Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (*S. 272—279*).

Bildung mehratomiger Alkohole aus Formaldehyd: Formaldehyd lagert sich, in Gegenwart von Aetzkalk, an Aldehyde an und erzeugt mehratomige Alkohole:

$$CH_3.CH_2.CHO + 2CH_2O + H_2 = CH_3.C(CH_2.OH)_2.CH_2(OH).$$

Hierbei lagern sich so viel CH_2.OH-Gruppen an, als Wasserstoffatome neben dem —CHO vorhanden sind (TOLLENS, *A.* **276**, 82). Die Reaction gelingt auch mit Ketonen und Ketonsäuren:

$$CH_3.CO.COOH + 3CH_2O + H_2 = (CH_2.OH)_3C.CH(OH).COOH.$$
$$CH_3.CO.CH_2.COOH + 5CH_2O + H_2 = (CH_2.OH)_3C.CH(OH).C(CH_2.OH)_2.COOH.$$

1. *Glycerin, Propantriol(1,2,3) $C_3H_8O_3$ = $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$ (*S. 272—277*). *B.* Bei der Reduction von symmetrischem Dioxyaceton mittels Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (letzte Stufe einer vom Formaldehyd ausgehenden Synthese) (PILOTY, *B.* **30**, 3167). — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Aminopropandiol(2,3) (CHIARI, *M.* **19**, 578).

Kp_{10}: 162—163°. D^{20}_4: 1,2604. n_D^{20}: 1,47289 (SCHEY, *R.* **18**, 181). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Molekulare Verbrennungswärme = 396,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). Dielektricitätsconstante bei tiefen Temperaturen: DEWAR, FLEMING, *C.* **1898** I, 546. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 296. Bei der Destillation mit Phosphorsäure entsteht Glycerinäther $C_6H_{10}O_3$. Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Acetonglycerin $C_6H_{12}O_3$. Bei der Destillation mit Ammoniumsalzen entstehen Pyridin- und Pyrazin-Basen (ETARD, *C. r.* **92**, 460, 795; STÖHR, *J. pr.* [2] **43**, 156; **47**, 439; *B.* **24**, 4105; STORCH, *B.* **19**, 2456; DENNSTEDT, *B.* **25**, 259; BAYER & Co., D.R.P. 73704, 75298, *Frdl.* **III**, 955, 956). Durch Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart einer Spur Ferrosulfat entsteht Glycerinaldehyd (FENTON, JACKSON, *Chem. N.* **78**, 187; *Soc.* **75**, 4). Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in jodhaltiges Glycerin entstehen Trichlormilchsäure, Chlorhydrin, Dichlorhydrin, Hexachloraceton, Oxalsäure u. a. (ZAHARIA, *Buletinul*, **4**, 133). Beim Erwärmen mit einer Lösung von Wismuthnitrat entsteht oxalsaures Wismuth. Beim Erhitzen mit $HgCl_2$ auf 160° entsteht Glycerinaldehyd (FONZES-DIACON, *Bl.* [3] **13**, 863). Verhalten gegen Metalloxyde: BULLNHEIMER, *C.* **1897** I, 522, 773. Glycerin wird durch Eisessig bei längerem Kochen in ein Gemenge von Triacetin, Diacetin und Monoacetin umgewandelt (GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 418). Bei der Vergährung mit dem Bacillus butylicus erhielt EMMERLING, (*B.* **30**, 452) höchstens 6,3% normalen Butylalkohol. Bei der Gährung durch den Bacillus boocopricus entstehen Holzgeist, Essigsäure und Buttersäure (EMMERLING, *B.* **29**, 2727). Durch das Sorbosebacterium wird Glycerin zu Dioxyaceton oxydirt (BERTRAND, *C. r.* **126**, 842).

Nachweis von Glycerin. Der auf Glycerin zu prüfende Extract wird mit etwa dem doppelten Gewicht $KHSO_4$ aus einem Gläschen mit Abzugsrohr zum lebhaften Aufschäumen erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe in einem vorgelegten, in einer Kältemischung befindlichen Reagensglas sich zu einigen Tropfen condensirt haben; man prüft dieses Condensat auf Acroleïngeruch und Silberspiegel-Reaction (GRÜNHUT, *Fr.* **38**, 41).

Quantitative Bestimmung des Glycerins. Geringe Mengen werden durch Titriren mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ und Vergleich der entstehenden Färbung mit der von Typlösungen bestimmt (NICLOUX, *Bl.* [3] **17**, 455). — Zur quantitativen Bestimmung durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ vgl. auch RICHARDSON, JAFFÉ, *C.* **1898** II, 136.

Bestimmung in Rohglycerin und Unterlaugen durch Oxydation mit $KMnO_4$ und Bestimmung der gebildeten Oxalsäure: FILSINGER, *C.* **1897** I, 888.

Bestimmung in vergohrenen Flüssigkeiten (Wein, Bier etc.): LECCO, *B.* **25** Ref., 389; **25**, 2075; BULLNHEIMER, *C.* **1897** I, 774; BORDAS, RACZKOWSKI, *C. r.* **124**, 240; *C.* **1898** I, 226; BÖTTINGER, *Ch. Z.* **21**, 658; LAMANNA, *C.* **1897** I, 622; KAYSER, *C.* **1897** II, 229; LABORDE, *C.* **1899** I, 905, 1086.

Verbindungen des Glycerins mit Basen.

*Natriumglycerat $Na.C_3H_7O_3$ (*S. 276*). {Zersetzt sich oberhalb 245°, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Acroleïn (LETTS, *B.* **5**, 159; vgl. PULS). Propylenglykol (BELOHOUBEK, *B.* **12**, 1872), viel Holzgeist}, wenig Weingeist (FERNBACH, *Bl.* **34**, 146), wenig Allylalkohol (RAISSONNIER, *Bl.* [3] **7**, 554).

Kupfer-Alkali-Verbindungen. *Darst.* vgl. Bullnheimer, *B.* **31**, 1453. $C_3H_5O_3CuLi + 6H_2O$. Blaue, sechsseitige, lang gestreckte Blättchen bezw. ultramarinblaues Krystallpulver; in Wasser langsam löslich. — $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5.OH + 9H_2O$. Lazurblaue Nadeln aus Alkohol; zerfällt beim Erhitzen zu einem graublauen Pulver, das sich bei höherer Temperatur zersetzt; verändert sich beim Liegen an der Luft unter Bildung von Kupfercarbonat; wandelt sich über Aetznatron, unter Abgabe von Wasser und Alkohol, in eine seidenglänzende, violettstichig hellblaue Verbindung um; geht im Vacuum bei 100° in ein Salz $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$ über; leicht und klar in Wasser löslich, unlöslich in verdünntem Alkohol. — $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$. Sechsseitige, hexagonale(?), lazurblaue Täfelchen; nur bei Gegenwart von etwas Salpeter erhältlich; die blaue wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von CuO; giebt beim Erhitzen Wasser ab und zersetzt sich dann unter schwachem Verpuffen.

2. *Alkohole $C_4H_{10}O_3$ (*S. 277—278*).

S. 278, Z. 5 v. o. statt: „Chlorbutylenhydroxyd" lies: „Chlorbutylenoxyd".

3) ***Butantriol(1,2,4)*** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$. *B.* Bei der Oxydation von Allylcarbinol mit $KMnO_4$ (Wagner, *B.* **27**, 2437). — Syrup. Kp_{18}: 190—191°.

4) ***Isobutylglycerin, 2-Methylolpropandiol(1,3)*** $CH(CH_2.OH)_3$.

2-Nitro-2-Methylolpropandiol(1,3) $C_4H_9O_5N = CNO_2(CH_2.OH)_3$. *B.* Beim Eintragen von wenig $KHCO_3$ in ein abgekühltes Gemisch aus Formaldehyd und Nitromethan (Henry, *Bl.* [3] **13**, 1001). Aus Nitroäthylalkohol und 40%iger Formaldehydlösung bei Gegenwart von etwas K_2CO_3 (Henry, *C.* **1899** I, 1154). — Nadeln oder grosse Prismen. Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger löslich in Aether. Giebt in saurer Lösung reducirt Aminoisobutylglycerin, in neutraler tertiäres Isobutylglyceryl-Hydroxylamin (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 1657).

3. *Alkohole $C_5H_{12}O_3$ (*S. 278*).

S. 278, Z. 25 v. o. statt: „2,3,4-Trihydroxypentan $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_3$" lies: „Pentantriol(1,2,4) $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$".

6) ***Pentaglycerin, 2-Methyl-2-Methylolpropandiol(1,3)*** $CH_3.C(CH_2.OH)_3$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 20 g Propionaldehyd, 80 g Formaldehydlösung (von 40%), 900 g Wasser und 50 g (in 2 Thln. Wasser) gelöschtem Kalk auf 100° und fällt den Kalk durch Oxalsäure genau aus (Hosaeus, *A.* **276**, 76). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 199°. Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure und Essigsäure.

7) ***2-Methylolbutandiol(1,3).*** **2-Nitro-2-Methylolbutandiol(1,3)** $C_5H_{11}O_5N = CH_3.CH(OH).C(NO_2)(CH_2.OH)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Formaldehyd, gelöst in Wasser, 1 Mol.-Gew. Nitropropanol(2) und wenig K_2CO_3 (Henry, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether.

4. *Alkohole $C_6H_{14}O_3$ (*S. 278—279*).

4) ***Hexantriol(1,2,4)*** $C_2H_5.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Aus 16 g Aethylallylcarbinol und 17 g $KMnO_4$ (in 1%iger Lösung) (Fournier, *Bl.* [3] **13**, 121). — Dickflüssig. Kp_{30}: 190—192°.

5) ***2-Methylolpentandiol(1,3).*** **2-Nitro-2-Methylolpentandiol(1,3)** $C_6H_{13}O_5N = CH_3.CH_2.CH(OH).C(NO_2)(CH_2.OH)_2$. *B.* Aus Formaldehydlösung, 1-Nitrobutanol(2) und wenig K_2CO_3 (Henry, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Schmelzp.: 111—112°.

5. *Alkohole $C_7H_{16}O_3$ (*S. 279*).

2) ***2-Methylhexantriol(3,5,6)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Aus Isopropylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (Fournier, *Bl.* [3] **13**, 122). — Dickflüssig. Kp_{30}: 194—197°.

3) ***3-Methylhexantriol(3,5,6)*** $(OH)CH_2.CH(OH).CH_2.C(OH)(CH_3).C_2H_5$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 29 g Methyläthylallylcarbinol und 500 g Wasser bei 0° mit einer Lösung von 29 g $KMnO_4$ in 2400 g Wasser (Saytzew, *Ж.* **24**, 470). — Dickes Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

4) ***2-Methyl-4-Methylolpentandiol(3,5).*** **2-Methyl-4-Methylol-4-Nitropentandiol(3,5)** $C_7H_{15}O_5N = (CH_3)_2CH.CH(OH).C(NO_2)(CH_2OH)_2$. *B.* 4 g Nitroamylalkohol werden mit 6 g 40%iger Formaldehydlösung gemischt und mit einigen Körnchen

K_2CO_3 versetzt (HENRY, *C.* **1899** I, 1154). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

6. *Alkohole $C_8H_{18}O_3$ (*S.* 279).

3) ***Isobutylallylglycerin, 2-Methylheptantriol(4,6,7)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Isobutylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* **27**, 2435; FOURNIER, *Bl.* [3] **13**, 123). — Seidenartige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 50° (W., K.). Kp_{30}: 198—202° (F.).

7. Alkohole $C_9H_{20}O_3$.

1) ***2-Methyl-3-Methylolheptandiol(3,6)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_2OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des Alkohols $C_9H_{18}O$, welcher durch Reduction des Tanacetketons $C_9H_{16}O$ erhalten wird (WALLACH, *B.* **30**, 425). — Syrupöse Flüssigkeit. Kp_{10}: 160—165°. Giebt beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 ein pinolartig riechendes Oel $C_9H_{16}O$ vom Kp: 160—165°.

2) ***2,2,3-Trimethylhexantriol(3,5,6)*** $(CH_3)_3C.C(OH)(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Durch Oxydation von Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit $KMnO_4$ in kleinem Ueberschuss (GNEDIN, *J. pr.* [2] **57**, 107—110). — Tafelförmige, trikline (WULFF) Krystalle. Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

8. Alkohole $C_{10}H_{22}O_3$.

1) ***Hexylallylglycerin, Dekantriol(1,2,4)*** $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Hexylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* **27**, 2436). — Tafeln. Schmelzp.: 78°.

2) ***4-Propylheptantriol(1,2,4)*** $(C_3H_7)_2C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Allyldipropylcarbinol durch kaltes, verdünntes Permanganat (BOGORODSKY, *J. pr.* [2] **57**, 35). — Schwer beweglicher, farbloser Syrup, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Spaltet bei der Acetylirung zum Theil H_2O ab.

3) ***Dekantriol aus Roseol.*** *B.* Beim Behandeln von Roseol $C_{10}H_{20}O$ (aus Rosenöl) mit $KMnO_4$-Lösung (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, *Ж.* **24**, 674). — Sehr dickflüssig. Kp_{100}: 240°. D^0: 1,0445. Das Triacetat $C_{10}H_{19}(C_2H_3O_2)_3$ bleibt bei — 10° flüssig. Kp_{40}: 215—220°. D^0: 1,0594.

9. 4-Methyl-Dekantriol(1,2,4) $C_{11}H_{24}O_3 = C_6H_{13}.C(OH)(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$.

B. Man versetzt ein Gemisch aus 11 g Methylallylhexylcarbinol und 300 g Wasser bei 0° allmählich mit 7 g $KMnO_4$, gelöst in 700 g Wasser (BOJANUS, *Ж.* **24**, 472). — Flüssig.

2. *Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ (*S.* 279).

Vor 1. Dioxyaceton $C_3H_6O_3 = CH_2(OH).CO.CH_2.OH$. *B.* Ist ein Bestandtheil der „Glycerose", welche bei der Oxydation von Bleiglycerat mit Brom (FISCHER, TAFEL, *B.* **20**, 1088, 3384; **21**, 2634) entsteht, und ist darin durch Umwandlung in Trioxyisobuttersäure (F., T., *B.* **22**, 106), sowie in Dioxyacetoxim (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1663) nachgewiesen. „Glycerose" enthält etwa 58% Dioxyaceton (PILOTY, *B.* **30**, 3163). — Bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung des Dioxyacetonoxims (s. u.) (PILOTY). — Aus 2,52 g salzsaurem 1,3-Diaminoaceton, gelöst in Wasser, und 4,62 g $AgNO_2$ (KALISCHER, *B.* **28**, 1521). — Aus Glycerin durch das Sorbosebacterium (BERTRAND, *C. r.* **126**, 842, 984). — Prismatische oder hexagonale Tafeln aus Aceton; Schmelzp.: 68—75°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkokol, ziemlich schwer in heissem Aceton, sehr wenig in warmem Aether, unlöslich in Ligroïn; schmeckt süss und stark kühlend; reducirt FEHLING'sche Lösung fast genau so stark wie Traubenzucker. Wird von Bierhefe nicht vergohren (EMMERLING, *B.* **32**, 543). Liefert mit Phenylhydrazin Glycerosazon. Wandelt sich bei längerem Aufbewahren oder beim Umkrystalliren aus absolutem Alkohol in Stäbchen vom Schmelzpunkt gegen 155° um, die süss schmecken und FEHLING'sche Lösung in der Hitze reduciren. Ein anderes Polymerisations- oder Anhydro-Product entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Dioxyacetons im Vacuum bei 65—70° eindampft; dasselbe sieht wie rohe Stärke aus, ist in siedendem Wasser nur sehr schwer löslich, in Alkohol unlöslich und wird von verdünnten Säuren in der Wärme zu einer trüben Flüssigkeit gelöst,

die, alkalisch gemacht, FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte reducirt. Wird von Na-Amalgam in Gegenwart von Aluminium-Sulfat zu Glycerin reducirt. Beim Destilliren der Lösung von Dioxyaceton in verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylglyoxal (PINKUS, *B.* **31**, 36).

Bisulfitverbindung $C_3H_7O_6SNa$. Sternförmig gruppirte Nädelchen aus verdünntem Alkohol (PILOTY, *B.* **30**, 3164; BERTRAND, *C. r.* **126**, 984).

Oxim $C_3H_7O_3N = (OH.CH_2)_2C:N.OH$. *B.* Bei der Oxydation von tertiärem Isobutylglyceryl-β-Hydroxylamin mit HgO (unter Entwickelung von Formaldehyd). Aus Glycerose und Hydroxylamin in alkoholisch-ätherischer Lösung unter Kühlung (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1662). — Spitze Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 84°; sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol; ziemlich leicht löslich in Alkohol, warmem Essigester, Aceton, sehr wenig in Aether. Schmeckt süsslich. Färbt FEHLING'sche Lösung in der Kälte violett und reducirt sie beim Erwärmen. Giebt mit Phenylhydrazin Phenylglycerosazon. Liefert bei der Reduction mit Na-Amalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung Isopropylamin, in neutraler Lösung Dioxyisopropylamin. Liefert beim Eintragen von Brom in seine wässerige Lösung Dioxyaceton (PILOTY, *B.* **30**, 3164).

3. 2-Methyl-3-Methylolheptanon(6)-ol(3) $C_9H_{18}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_2OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Tanacetketon (Thujaketon) mit $KMnO_4$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 440). — Dickflüssiger Syrup. Giebt beim Erhitzen Tanacetogendioxyd $C_9H_{16}O_2$.

4. Alkohole $C_{10}H_{20}O_3$.

1) ***Terpantriol(1,4,8), Menthantriol, 1-Methyl-4-Methoäthylol(4¹)-Cyclohexandiol(1,4)*** $CH_3.C(OH)<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>C(OH).C(OH)(CH_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung und Umschütteln, von $KMnO_4$-Lösung (von 4%) in die Lösung von 25 g $\Delta^{4,8}$-Terpenol in 200 ccm Aether (BAEYER, BLAU, *B.* **28**, 2296). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95—96°. Schmelzp.: 110—112° (wasserfrei). Kp_{20}: 200°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Eisessig-Bromwasserstoffsäure erzeugt Bromterpandibromid $C_{10}H_{17}Br_3$. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht Cymol.

2) ***Terpantriol(1,2,8), Menthantriol, 1-Methyl-4-Methoäthylol(4¹)-Cyclohexandiol(1,2)*** $CH_3.C(OH)<{CH_2 \atop CH(OH).CH_2}{CH_2 \atop }>CH.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt 195 g geschmolzenes Terpineol mit der Lösung von 150 g $KMnO_4$ in 6 L. Wasser unter Kühlung, filtrirt nach einigen Minuten und verdunstet das Filtrat im CO_2-Strom. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt (WALLACH, *A.* **275**, 151). Das Destillat wäscht man mit Aether. — Krystalle (aus Aether und Alkohol). Schmelzp.: 121—122°. Kp: oberhalb 300°. Fast unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in heissem Wasser. Wird von CrO_3 in Methoäthylheptanonolid (s. Spl. zu S. 688) übergeführt. Beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen Cymol und Carvenon. Mit HBr-Eisessig entsteht inactives Dihydrocarvondibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$ (vgl. Bd. III, S. 505) (W., *A.* **286**, 128). Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen Cymol und das Acetat $C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$.

Active Modificationen des Terpantriols(1,2,8):

Rechtsdrehende Modification. *B.* Bei der Oxydation von Rechts-Terpineol aus Majoranöl (BILTZ, *B.* **32**, 998). — Schmelzp.: 129—130°. Eine 10%ige wässerige Lösung dreht + 2° bei 100 mm Rohrlänge.

Linksdrehende Modifikation. *B.* Actives Ketoterpin wird mit Natrium und Alkohol reducirt (BAEYER, *B.* **31**, 3216). — Sechsseitige Tafeln (aus Aether oder Chloroform). Schmelzp.: 97—98°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eine 20%ige alkoholische Lösung dreht im Decimeter-Rohr — 0° 55′. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure actives Methoäthylheptanonolid.

3. Alkohol $C_nH_{2n-2}O_3$.

Acetylacetonchloral, 7,7,7-Trichlorhepten(3)-on(2)-diol(4,6) $C_7H_9O_3Cl_3 = CCl_3.CH(OH).CH_2.C(OH):CH.CO.CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Chloral (GIGLI, *G.* **28** II, 84). — Dicke Prismen aus Alkohol und Wasser, Nadeln aus Benzol durch Ligroïn. Schmelzp.: 78—79°. Zersetzt sich mit NaOH unter Bildung von Chloroform.

4. Alkohol $C_nH_{2n-4}O_3$.

Oxymethylenacetylaceton $C_6H_8O_3 = CH_3.CO.C(:CH.OH).CO.CH_3$. *B.* Aus Aethoxymethylenacetylaceton (s. S. 118) mittels Wasser (CLAISEN, *A.* **297**, 59). — Weisse Prismen und Nadeln. Schmelzp.: 47—48°. Kp: 198—200° unter geringer Zersetzung. Kp_{20}: 97—98°. Mässig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in wässerigen Alkalien; starke einbasische Säure, schon in Alkaliacetaten leicht löslich. K = 0,0022. Oxydirt sich an der Luft unter Bildung eines widerlich riechenden Oeles. Längeres Erwärmen mit Wasser bewirkt Spaltung in Ameisensäure und Acetylaceton. Verhalten gegen Phenylhydrazin: CL., *A.* **295**, 310. — Salze: $(C_6H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. Farblose Nadelbüschel aus Wasser. — $(C_6H_7O_3)_2Ba$. Farblose Nadelbüschel aus Wasser. — $C_6H_7O_3.Ag$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $(C_6H_7O_3)_2Cu$. Schmelzp.: 214° unter vorhergehender Bräunung; kornblumenblauer Niederschlag aus concentrirten Lösungen; leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Benzol. — $(C_6H_7O_3)_3Fe$. Scharlachrothe Kryställchen. Schmelzp.: 124°.

D. *Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 279—282*).

I. *Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ (*S. 279—281*).

1. *Erythrit, Butantetrol(1,2,3,4) $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$ (*S. 279*). *B.* Butadiën(1,3)-dibromid liefert mit Silberacetat das Acetat $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$, welches 2 Atome Brom aufnimmt. Das hierbei entstehende Acetat $C_4H_6Br_2(C_2H_3O_2)_2$ liefert mit $Ag.C_2H_3O_2$ Erythrittetraacetat (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 219). — Spec. Wärme = 0,352 (LUGININ, *A. ch.* [6] **27**, 143). Molekulare Verbrennungswärme = 504,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLEWSKY, *Ph. Ch.* **27**, 596. Giebt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen Erythrose (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 7).

Alkoholate: (FORCRAND, *A. ch.* [6] **26**, 209) $Na_2.C_4H_8O_4 + 4H_2O$ (*statt* *$Na_2.C_4H_8O_4 + 2H_2O$). — $C_4H_9O_4.K + \frac{1}{2}H_2O$ (*statt* *$C_4H_9O_4.K + H_2O$).

2. *Pentaerythrit, 2,2-Dimethylolpropandiol(1,3) $C_5H_{12}O_4 = C(CH_2.OH)_4$ (*S. 281*). Constitution vgl.: GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] **56**, 95. Molekulare Verbrennungswärme: 660,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). {Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entstehen Glykolsäure, Oxalsäure} und ein Aldehyd $C_4H_6O_3$ (RAVE, TOLLENS, *A.* **276**, 63).

S. 281, Z. 21 v. u. statt: „Griner, thèse S. 74" lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 377".

4. *Alkohole $C_8H_{18}O_4$ (*S. 281*).

3) ***Oktantetrol.*** Dichloroktantetrol [Dichlorhydrin des Oktanhexols(2,3,4,5,6,7)] $C_8H_{16}O_4Cl_2 = C_8H_{12}Cl_2(OH)_4$. *B.* Aus Dipropenylglykol $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH.CH_3$ und unterchloriger Säure (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 275). — Blättchen. Schmelzp.: 222—223°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf unter vermindertem Druck.

2. *Alkohole $C_nH_{2n}O_4$ bis $C_nH_{2n-8}O_4$ (*S. 281—282*).

3. *Alkohole $C_{10}H_{20}O_4$ (*S. 282*).

1) ****Limonetrit, Terpantetrol, Menthantetrol(1,2,8,9)*** (*S. 282*) = $\frac{CH_3}{CH_2(OH)}>C(OH).CH<\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH(OH)}>C(CH_3).OH$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2149). *B.* {Man tröpfelt (5 L.) Chamäleonlösung u. s. w. . . . . . . und (1 L.) Wasser (WAGNER, *B.* **23**, 2315)} (*Ж.* **26**, 344).

2) ***Sobrerythrit, Terpantetrol, Menthantetrol(1,2,6,8), 1-Methyl-4-Methoäthylol(4¹)-Cyclohexantriol(1,2,6)*** $CH_3.C(OH)<\frac{CH(OH)-CH_2}{CH(OH)-CH_2}>CH.C(OH)(CH_3)_2$.

a) ***cis-Form.*** *B.* Aus französischem Terpentinöl durch folgeweise Einwirkung von unterchloriger Säure und von Alkali. Aus cis-Pinolglykol durch folgeweise Behandlung mit

HBr und mit NaOH (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2069). — Krystalle. Schmelzp.: 193° bis 194°. In Aether sehr wenig, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Schmeckt süss. Inactiv. Durch $KMnO_4$ entsteht Terpenylsäure und Essigsäure.

b) ***trans-Form.*** *B.* Beim Behandeln von Pinolhydrat (inactivem Sobrerol) mit $KMnO_4$-Lösung (von 1%) bei 0° (WAGNER, *Ж.* **26**, 334; GINZBERG, *B.* **29**, 1196). Aus trans-Pinolglykol durch folgeweise Behandlung mit HBr und mit NaOH (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2069). — Aeusserst hygroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 155,5—156°. Krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$ in monoklinen Prismen (MICHAILOWSKY, *B.* **29**, 1196), die bei 100—105° schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ (von 3%) entsteht Terpenylsäure neben wenig Terebinsäure und Essigsäure.

3) ***Alkohol*** $C_{10}H_{16}(OH)_4$. *B.* Beim Behandeln des Alkohols $C_{10}H_{16}(OH)_2$ (aus Menthantriol) mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° (GINZBERG, *Ж.* **28**, 127). — Isomorph mit Limonetrit. Schmelzp.: 168,5—169,5°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Inaktiv.

4. Alkohol $C_8H_{12}O_4$.

3-Methylheptanol(3)-trion(2,5,6) $CH_3.CO.C(OH)(CH_3).CH_2.CO.CO.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Normalalkalilauge in die Lösung von Diacetyl in 4 Theile Wasser (PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1844). Man säuert mit H_2SO_4 an und extrahirt mit Aether. — Oel. Kp_{18}: gegen 125°. Kp_{60}: gegen 190°, unter geringer Zersetzung. Mischbar mit Wasser u. s. w., aber nicht mit Ligroïn. Wird durch Alkalien in p-Xylochinon verwandelt.

E. *Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff (*S. 282—283*).

I. *Alkohole $C_5H_{12}O_5 = OH.CH_2.[CH(OH)]_3.CH_2.OH$ (*S. 282*).

1) a) ****l-Arabit*** $CH_2(OH).\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—CH_2(OH)$ (*S. 282*). Löslich in 46 Thln. 90%igem Alkohol von 12° (RUFF, *B.* **32**, 556). Molekulare Verbrennungswärme = 611,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). Auf Zusatz von Boraxlösung wird die wässerige Lösung schwach linksdrehend (FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 538). Wird vom Sorbosebacterium oxydirt (BERTRAND, *C. r.* **126**, 763).

b) ***d-Arabit.*** *B.* Durch Reduction von d-Arabinose mit Natriumamalgam (RUFF, *B.* **32**, 555). — Grosse prismatische Krystalle von süssem Geschmack. Schmelzp.: 103° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 48 Thln. 90%igem Alkohol von 12°. $[\alpha]_D^{20}$: +7,7° in gesättigter Boraxlösung (c = 9,2597).

c) ***rac. Arabit.*** *B.* Aus gleichen Theilen d- und l-Arabit in wässeriger Lösung (RUFF, *B.* **32**, 556). — Prismatische Krystalle aus 90%igem Alkohol. Schmelzp.: 105—106° (corr.). Löslich in 66 Thln. 90%igem Alkohol von 12°.

2) ****Xylit*** $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—CH_2(OH)$ (*S. 282*). *B.* {Bei der Reduction von Xylose (BERTRAND, *Bl.* [3] **5**, 740} FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 538). *Darst.* Man trägt bei 10° während 1½ Stunden 300 g Natriumamalgam (von 2½%) in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 20 g Xylose in 200 ccm Wasser ein, lässt dann schwach alkalisch werden und setzt im Laufe von 1½ Stunden noch 100 g Natriumamalgam hinzu. Man neutralisirt mit H_2SO_4, engt ein, fällt mit etwa der fünffachen Menge absolutem Alkohol, verdampft das Filtrat und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (FISCHER, *B.* **27**, 2487). — Syrup. Die wässerige Lösung bleibt auch nach dem Zusatz von Borax inactiv. Wird vom Sorbosebacterium nicht angegriffen (BERTRAND, *C. r.* **126**, 763).

3) ***Adonit*** $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—CH_2(OH)$. *V.* In Adonis vernalis (MERK, *B.* **26**, 633). — *B.* Durch Reduction von Ribose mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (FISCHER, *B.* **26**, 638). — Grosse Prismen aus Wasser. Kurze Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Inactiv. Aeusserst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Bei der Oxydation mit NaBrO entsteht i-Arabinose. Mit Benzaldehyd und verdünnter H_2SO_4 entsteht Dibenzylidenadonit $C_5H_8O_5(CH.C_6H_5)_2$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Schmeckt süss.

2. *Rhamnit $C_6H_{14}O_5 = CH_3.[CH(OH)]_4.CH_2.OH$ (*S. 282*). Liefert mit Formaldehyd und Salzsäure Dimethylenrhamnit (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2512).

3. *Quercit $C_6H_{12}O_5 = CH_2<\begin{smallmatrix}CH(OH).CH(OH)\\CH(OH).CH(OH)\end{smallmatrix}>CH(OH)$ (*S. 282*). *V.* Im Tubo-Curare (BOEHM, *Ar.* **235**, 661). — Molekulare Verbrennungswärme = 704,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, Oxalsäure, Malonsäure u. a. (KILIANI, SCHÄFER, *B.* **29**, 1763). Beim Behandeln mit Bromwasser und dann mit Ag_2O entsteht ein Keton $C_6H_8O_5$ (K., SCH.).

S. 283, Z. 13 v. u. statt: „1,4,6,7-Pentahydroxyheptan" lies: „Heptanpentol(1,2,4,6,7)".

5. Isodulcit, Rhamnose $C_6H_{12}O_5$, *s. Hptw. I, S. 289, und Spl. dazu.*

6. Isorhamnose $C_6H_{12}O_5$, s. S. 105.

F. *Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff (*S. 283—291*).

*Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$ (*S. 283—291*).

1. *Mannit $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH_2OH$.

1) **d-Mannit* $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—CH_2.OH$ (*S. 284*). *V.* In Callopisma vitellinum (ZOPF, *A.* **300**, 354). In Pilzen (BOURQUELOT, *B.* **22** Ref., 297; **23** Ref., 732). Ueber das die Mannitgährung bewirkende Ferment vgl.: PEGLION, *C.* **1898** II, 442. — Kp_1: 276—280°. $Kp_{3-3,5}$: 290—295° (KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2587). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLEWSKY, *Ph. Ch.* **27**, 595. Molekulare Verbrennungswärme = 727,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305; vgl. STOHMANN, *J. pr.* [2] **31**, 292; BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] **10**, 456). Specifische Wärme = 0,3277 (LUGININ, *A. ch.* [6] **27**, 144). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Triacetonmannit $C_{15}H_{26}O_6$. Giebt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen Mannose (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 8). Wird durch das Sorbose-Ferment zu d-Fructose oxydirt (VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* **125**, 716; BERTRAND, *C. r.* **126**, 763).

Quantitative Bestimmung des Mannits vermittels des Drehungsvermögens nach Zusatz von Borax: MÜLLER, *Bl.* [3] **11**, 329, 1073.

2. *Dulcit $CH_2(OH).\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—CH_2.OH$ (*S. 288*). Kp_1: 275—280°. $Kp_{3-3,5}$: 290—295° (KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2587). 1 Thl. löst sich bei 4° in 47,8 Thln., bei 100° in 1,7 Thln. Wasser (WEBER, TOLLENS, *A.* **299**, 319). Molekulare Verbrennungswärme = 723,6 (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305; vgl. STOHMANN, *J. pr.* [2] **31**, 292). Giebt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen ein Oxydationsproduct, welches mit Phenylhydrazin ein Osazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$ (gelbe Blättchen, Schmelzp.: 206°) liefert (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 9). Wird von Formaldehyd, in Gegenwart von HCl, in Dimethylendulcit übergeführt (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2511). Wird vom Sorbosebacterium nicht angegriffen (BERTRAND, *C. r.* **126**, 763).

3. *Isodulcit, Rhamnose, Hexantetrol(2,3,4,5)-al(1) $CH_3.CH(OH).\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—CHO$ (*S. 289*). *B.* Beim Kochen von Datiscetin mit verdünnter H_2SO_4 (SCHUNCK, MARCHLEWSKY, *A.* **278**, 351). Durch Spaltung von Baptisin mit verdünnter Schwefelsäure (GORTER, *Ar.* **235**, 309). Durch Kochen von Hederin mit verdünnter H_2SO_4 (HOUDAS, *C. r.* **128**, 1465). Durch Hydrolyse des Ouabaïns: ARNAUD, *C. r.* **126**, 1208). — Verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu $(C_6H_{13}NO_4)_2.C_2H_5.OH$. Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Aceton-Rhamnose.

Modificationen des Isodulcits. a) α-Isodulcit $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Schmelzp.: 87—88° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 203). Bei t° ist $[\alpha]_D = 9,18 - 0,035\,t$ (SCHNELLE, TOLLENS, *A.* **271**, 64). Die wässerige Lösung ist anfangs linksdrehend; für eine 10%ige Lösung in absolutem Alkohol ist nach 15 Minuten $[\alpha]_D = -11,4°$, nach 16 Stunden

= 9,0° (Jacobi, *A.* **272**, 176). Molekulare Verbrennungswärme: Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **45**, 305. Geht in Wasser gelöst in β-Isodulcit über.

b) **Wasserhaltiger β-Isodulcit** $C_6H_{12}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darst.* Man löst 1 Thl. α-Isodulcit in 0,5 Thln. kochenden Wassers und giesst in die noch warme Lösung 5 Thle. absoluten Alkohols und dann 9 Thle. Aether. Man filtrirt nach einigen Minuten vom ausgeschiedenen α-Isodulcit und fällt jetzt durch nochmals 9 Thle. Aether den β-Isodulcit (Tanret, *Bl.* [3] **15**, 204, 349). — Feine prismatische Nadeln. $[\alpha]_D = 12{,}7°$. Nur in wässeriger Lösung beständig. Geht in alkoholischer Lösung in α-Isodulcit über. Verliert bei 90° $\frac{1}{2}H_2O$ und geht in **γ-Isodulcit** über, ($[\alpha]_D = +22{,}8°$ in frisch bereiteter Lösung), der in Wasser gelöst in β-Isodulcit übergeht.

c) **Wasserfreier β-Isodulcit**, $C_6H_{12}O_5$, wird erhalten, wenn man bei 90—100° entwässerten Isodulcit aus absolutem Alkohol oder Aceton krystallisirt. — Nadeln. Schmelzp. bei raschem Erhitzen: 122—126° (E. Fischer, *B.* **28**, 1162; **29**, 324). $[\alpha]_D = 10{,}1°$ (Tanret, *Bl.* [3] **15**, 349). Wird durch Erwärmen auf 100° nicht verändert. Geht bei eintägigem Stehen der alkoholischen Lösung in α-Isodulcit über.

Methylrhamnosid $C_7H_{14}O_5 = C_6H_{11}O_5.CH_3$. *B.* Bei 40-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. wasserfreier Rhamnose mit 5 Thln. Holzgeist (mit 0,25% HCl) (Fischer, *B.* **28**, 1158). — Rhombische (Reuter, *C.* **1899** II, 178) Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 108—109°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Für die wässerige Lösung (c = 9,7; t = 20°) ist $[\alpha]_D = -62{,}35°$. Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

Aethylrhamnosid $C_8H_{16}O_5 = C_6H_{11}O_5.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Rhamnose in absolutem Alkohol mit alkoholischer HCl (Fischer, *B.* **26**, 2409). — Syrup. Siedet im Vacuum unzersetzt. Leicht löslich in Aether. Schmeckt bitter.

Rhamnosetetranitrat $C_6H_8O_{13}N_4 = C_6H_8O_5(NO_2)_4$. *B.* Beim Zutropfenlassen von conc. Schwefelsäure zu in conc. Salpetersäure gelöster Rhamnose bei 0° (Will, Lenze, *B.* **31**, 71). — Derbe, wasserklare, rhombische (Tenne) Spiesse oder Stäbchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 135°, kurz darauf tritt lebhafte Zersetzung ein; bei 50° ziemlich beständig. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig, Methylalkohol; in 2,3%iger methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -68{,}4°$.

Rhamnoseäthylmercaptal (Fischer, *B.* **27**, 678). Glänzende Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 135—137°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Rhamnoseäthylenmercaptal $C_8H_{16}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4(S_2.C_2H_4)$ (bei 100°) (Lawrence, *B.* **29**, 550). Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°.

Verbindung $(C_6H_{13}O_4N)_2.CH_3(OH)$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 3 g Rhamnose mit 10 ccm methylalkoholischem NH_3 (Lobry, Leent, *R.* **14**, 146). — Schmelzp.: 116° (unter Zersetzung). Kann aus Holzgeist unzersetzt umkrystallisirt werden.

Verbindung $(C_6H_{13}O_4N)_2.C_2H_5(OH)$. Schmelzp.: 80° (unter Zersetzung) (L., L.).

***Rhamnoseoxim** $C_6H_{12}O_4{:}N.OH$ (*S. 290*). *Darst.* Man versetzt die Lösung von 77 g $NH_3O.HCl$ in 25 ccm heissem Wasser mit der Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol und filtrirt nach dem Erkalten. Das warme Filtrat wird mit 182 g krystallisirter Rhamnose versetzt und 12 Stunden stehen gelassen (Fischer, *B.* **29**, 1380). — Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Tetraacetylrhamnonsäurenitril.

3a. Isorhamnose

3a. Isorhamnose $C_6H_{12}O_5 = CH_3.CH(OH).\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}—CHO$. *B.* Durch Reduction von Isorhamnolacton mit Natriumamalgam (Fischer, Herborn, *B.* **29**, 1966). — Süss schmeckender Syrup. In wässeriger Lösung linksdrehend.

Isorhamnoseäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4(S.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1—2-stdg. Schütteln von 1 Thl. Isorhamnose mit 2 Thln. rauchender Salzsäure (1,19 spec. Gew.) und 1 Thl. Aethylmercaptan (Fischer, Herborn, *B.* **29**, 1966). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 97—98°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroïn. Löslich in ca. 100 Thln. warmem Aether.

4. *Sorbit $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 290*).

a) * ***d-Sorbit*** $CH_2(OH).\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH_2(OH)$. Dreht bei Gegenwart von Borax schwach nach rechts. Giebt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen ein Oxy-

dationsproduct, welches mit Phenylhydrazin ein Osazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$ (Schmelzp.: 203°, wahrscheinlich Glucosazon) liefert (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 10). Die Umwandlung des Sorbits in Sorbose findet durch eine besondere Mikrobe (Sorbosebacterium; vgl. BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 627; *C. r.* **126**, 763) statt. Saccharomyces vini (vgl. MATROT, *C. r.* **125**, 874), Weinschimmel und Penicillium glaucum zerstören den Sorbit unter Bildung von CO_2 und H_2O (BERTRAND, *C. r.* **126**, 653).

b) ***l-Sorbit.*** *B.* Bei der Reduction von l-Gulose (FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 2144). — Warzenförmig vereinigte Nädelchen. Schmelzp.: 75°. Dreht bei Gegenwart von Borax schwach nach links.

S. 290, Z. 9 v. u. streiche „neben Mannit“.
S. 290, Z. 7 v. u. streiche: „Bei der Reduction von l-Gulose (Fischer, Stahel, B. 24, 2144)“.
S. 291, Z. 2 v. o. streiche: „Inactiv“.

6. l-Idit $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH_2(OH)$. *B.* Bei der Reduction von l-Idonsäure durch Natriumamalgam (FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1979). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser.

7. Talit. a) ***d-Talit*** $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH_2(OH)$. *B.* Man dampft die wässerige Lösung der Talonsäure ein und reducirt das entstandene Lakton (1 Thl.) mit ca. 50 Thln. Natriumamalgam (von $2^1/_2$ %) erst in schwach schwefelsaurer, dann in alkalischer Lösung (FISCHER, *B.* **27**, 1527). — Schwach süss schmeckender Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Schwach rechtsdrehend. Liefert mit Benzaldehyd eine charakteristische Verbindung.

b) ***rac. Talit.*** *B.* Man trägt unter Kühlung während 10 Minuten ein Gemisch von 9 ccm HCl (D: 1,19) und 9 ccm Wasser in die mit 20 g PbO_2 versetzte Lösung von 5 g Dulcit in 100 ccm Wasser ein, lässt 2 Stunden stehen, neutralisirt fast mit Natronlauge und reducirt mit 100 g Natriumamalgam (von $2^1/_2$ %) in schwach saurer Lösung. Dann reducirt man weiter in alkalischer Lösung. Man stellt aus dem gebildeten Talit die Benzaldehydverbindung dar und zersetzt diese (1 Thl.) durch Kochen mit 50 Thln. H_2SO_4 (von 5 %) + 5 Thln. Alkohol (FISCHER, *B.* **27**, 1529). — Feine Nadeln (aus Essigester). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol.

G. *Alkohole mit sieben Atomen Sauerstoff (*S. 291*).

1. *Mannoheptit, Perseït $C_7H_{16}O_7$ (*S. 291*).

a) ****d-Mannoheptit, Perseït*** $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH(OH).CH_2.OH$. Sehr schwach linksdrehend (GERNEZ, *Bl.* [3] **7**, 347). Molekulare Verbrennungswärme = 835,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). Beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen Heptyljodid, Tetrahydrotoluol und Hexahydrotoluol (MAQUENNE, *B.* **25** Ref., 477, 503). Wird vom Sorbosebacterium oxydirt (BERTRAND, *C. r.* **126**, 763).

b) ***l-Mannoheptit.*** *B.* Durch Reduction von l-Mannoheptose, wie bei d-Mannoheptit (SMITH, *A.* **272**, 188). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 187° (corr.).

c) ***rac. Mannoheptit.*** *B.* Aus d- und l-Mannoheptit, gelöst in Wasser. Durch Reduction von i-Mannoheptose, wie bei d-Mannoheptit (SMITH, *A.* **272**, 189). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 203° (corr.).

2. α-Glykoheptit $C_7H_{16}O_7 = CH_2(OH).\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH_2(OH)$. *B.* Beim Behandeln von α-Glykoheptose $C_7H_{14}O_7$ mit Natriumamalgam, in Gegenwart von freier verdünnter H_2SO_4 (FISCHER, *A.* **270**, 80). — Feine Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 127—128°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Molekulare Verbrennungswärme = 841,2 Cal. (FOGH, *Bl.* [3] **7**, 395).

3. α-Galaheptit $C_7H_{16}O_7 = OH.CH_2.[CH(OH)]_5.CH_2.OH$. *B.* Bei 12-stdg. Schütteln von 2 g α-Galaheptose, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 150 g allmählich zugesetztem Natriumamalgam (von $2^1/_2$ %) unter jeweiliger Neutralisation mit H_2SO_4 (FISCHER, *A.* **288**, 147). — Nadeln (aus siedendem Alkohol von 90%). Schmelzp.: 183—184°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol. Für die Lösung in kalt gesättigter Boraxlösung ist $[\alpha]_D = -4,35°$ (bei c = 8,807 und t = 20°).

4. Volemit $C_7H_{16}O_7$. *V.* Im Hutpilz (Lactarius volemus) (BOURQUELOT, *B.* **28**, 1973). — Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 149—151°. Für eine 10%ige Lösung ist $[\alpha]_D = +1,92°$ bei 20° (FISCHER, *B.* **28**, 1973). Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 (oder Brom und Soda) Volemose. Wird vom Sorbosebacterium oxydirt (BERTRAND, *C. r.* **126**, 763).

5. 2,2,4 4-Tetramethylolpentantriol(1,3,5), Enneaheptit $C_9H_{20}O_7 = (OH.CH_2)_3C.CH(OH).C(CH_2.OH)_3$.

Anhydroenneaheptit $C_9H_{18}O_6$. *B.* Bei 4 Wochen langem Stehen von 60 g Aceton mit 600 g Formaldehydlösung (von 40%), 6000 g Wasser und 65 g, vorher mit Wasser gelöschtem Kalk (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 47; vgl. A., T., *B.* **27**, 1089). Man erhitzt einige Zeit auf 100°, entfernt den Kalk aus der filtrirten Lösung durch (ca. 115 g) Oxalsäure und dampft ein. — Krystalle. Schmelzp.: 156°.

H. *Alkohole mit acht Atomen Sauerstoff (*S. 291*).

2. α-Glykooktit $C_8H_{18}O_8 = OH.CH_2.[CH.OH]_6.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von α-Glykooktose $C_8H_{16}O_8$ mit Natriumamalgam, in Gegenwart von verdünnter H_2SO_4 (FISCHER, *A.* **270**, 98). — Feine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol. $[\alpha]_D = +2°$. Liefert mit Benzaldehyd (+ Schwefelsäure) ein bei 185—187° schmelzendes Derivat.

3. Galaoktit $C_8H_{18}O_8$. *B.* Bei 4-stdg. Schütteln, unter jeweiliger Neutralisation mit H_2SO_4, von Galaoktose, gelöst in 9 Thln. Wasser, mit 25 Thln. Natriumamalgam von $2^1/_2$ % (FISCHER, *A.* **288**, 151). Man giesst die mit H_2SO_4 neutralisirte und filtrirte Lösung in 6 Thle. heissen, absoluten Alkohol. — Feine Nadeln (aus heissem Alkohol von 90%). Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 224—226°. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

4. Oktit $C_8H_{18}O_8$. *V.* Neben Sorbit in den Fruchtsäften einiger Rosaceen (VINCENT, MEUNIER, *C. r.* **127**, 760). — *Darst.* Durch Vermittelung der Dibenzal-Verbindung. — Nicht krystallisirt erhalten. $[\alpha]_j = -3,42°$, wird bei Zusatz von Borax dreimal so gross. Hydratisirt sich leicht an feuchter Luft. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ ein krystallinisches Acetat vom Schmelzp.: 114°.

J. Alkohol mit neun Atomen Sauerstoff.

Glykononit $C_9H_{20}O_9$. *B.* Beim Behandeln von Glykononose $C_9H_{18}O_9$ mit Natriumamalgam und verdünnter H_2SO_4 (FISCHER, *A.* **270**, 107). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

V. *Einfache und gemischte Aether (*S. 291—317*).

Bei der *Darstellung* der Aether von *secundären Alkoholen* oder von *primären Alkoholen mit höherem Molekulargewicht* löse man das Natrium in diesen Alkoholen, verjage den Ueberschuss derselben und füge dann das Alkyljodid hinzu (LIPPERT, *A.* **276**, 197).

Aetherbildung mit Hilfe von Schwefelsäure: Auch die Darst. *gemischter* Aether von Alkoholen der höheren Reihen gelingt, wenn die Concentration der Schwefelsäure nicht zu gross ist; am besten wird eine Säure vom spec. Gew. 1,78 verwendet (PETER, *B.* **32**, 1418).

Gemischte Aether mit tertiärem Radical entstehen beim Erhitzen des Gemisches von primärem und tertiärem Alkohol in Gegenwart sehr geringer Mengen H_2SO_4 (MAMONTOW, *Ж.* **29**, 230; *C.* **1897** II, 408).

Zur *Theorie der Aetherbildung* aus Alkoholen und Schwefelsäure: PRUNIER, *C. r.* **124**, 1239).

Glatter als mit Schwefelsäure erfolgt die Aetherbildung, wenn man die Dämpfe der Alkohole bei 130° durch *Sulfonsäuren* leitet (KRAFFT, *B.* **26**, 2830; D.R.P. 69115, *Frdl.* III, 10). $C_6H_5.SO_3H + 2C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_3.C_2H_5 + C_2H_6O + H_2O = C_6H_5.SO_3H + (C_2H_5)_2O + H_2O$.

Spaltung durch Halogenwasserstoff: {Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas . . . . erfolgt diese Reaction leicht} (SILVA, *A. ch.* [5] **7**, 429). Besteht der Aether aus isomeren Radicalen, so geht das Jod meist an das normale Radical (LIPPERT, *A.* **276**, 197). $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3)_2 + HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J + OH.CH_2.CH(CH_3)_2$. — Aus den gemischten Aethern mit tertiärem Radical entsteht tertiäres Alkylhalogenid und primärer Alkohol (M.). — Bei den gemischten Aethern der mehrwerthigen Alkohole geht das Jod an das einwerthige Radical (L.). $C_2H_4(O.C_2H_5)_2 + 2HJ = C_2H_4(OH)_2 + 2C_2H_5J$.

Zur *Bildungsgeschwindigkeit der Aether* aus Halogenalkyl und Natriumalkylat vgl. auch STEYER, *R.* **18**, 34—38, aus Alkoholen und Benzolsulfonsäureester: SAGREBIN, *Ж.* **31**, 19; *C.* **1899** I, 1059.

A. * Derivate der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff (*S. 292—304*).

I. * Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 292—300*).

1. * Methyläther $C_2H_6O = (CH_3)_2.O$ (*S. 292*). Verhalten bei der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 624. Zur Dissociation von FRIEDEL's * Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ vgl. WEGSCHEIDER, *C.* **1899** I, 1148; *M.* **20**, 320.

* **Chlormethyläther** $C_2H_5OCl = CH_2Cl.O.CH_3$ (*S. 292*). *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus Formaldehyd und (1 Mol.) Methylalkohol (HENRY, Privatmittheilung; FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 1096). — D^{10}: 1,0625 (H). Wird durch Kochen mit Chlorzink nicht verändert. Wird durch Zink bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Bildung von einem in Wasser löslichen Harz, Methylal, Methyl-2 Chloräthyläther $CH_3.O.CH_2.CH_2Cl$ und Methylchlorid (FILETI, DE GASPARI, *G.* **27** II, 293).

* **s-Dichlormethyläther (1,1[1]-Dichlormethyläther)** $C_2H_4OCl_2 = (CH_2Cl)_2O$ (*S. 292*). *B.* Bei der Destillation von Chloressigsäure durch ein glühendes Rohr (GRASSI, CRISTALDI, *G.* **27** II, 502). Entsteht neben anderen Körpern beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Methylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 295). Paraformaldehyd wird in einem Strome trockenen HCl Gases auf 130° erwärmt (GRASSI, MASELLI, *G.* **28** II, 485). — Kp: 104—106°. D^{15}_4: 1,328. n_D: 1,435 bei 21° (B.). Sehr unbeständig gegen feuchte Luft. Wird von Wasser in Chlorwasserstoff und Formaldehyd zerlegt. NH_3 erzeugt Hexamethylentetramin.

1,1,1[1]-Trichlormethyläther $C_2H_3OCl_3 = CH_2Cl.O.CHCl_2$. *B.* Beim Chloriren von Methyläther im Schatten und dann am Licht (DE SONAY, *B.* **27** Ref., 337). — Schwach rauchendes Oel. Kp: 130—132° (nicht unzersetzt). $D^{10,1}$: 1,5066.

* **Tetrachlormethyläther** $C_2H_2OCl_4$ (*S. 292*). Nach de SONAY entsteht beim Chloriren von Methyläther ein Gemisch von 1,1,1[1],1[1]-Tetrachloräther $(CHCl_2)_2O$ und 1,1,1,1[1]-Tetrachloräther $CCl_3.O.CH_2Cl$. — Beim Kochen mit Wasser liefert das Gemisch C_2Cl_6 und Ameisensäure.

* **Perchlormethyläther** $C_2OCl_6 = (CCl_3)_2O$ (*S. 293*). {*B.* Beim Behandeln von Tetrachlormethyläther mit Chlor an der Sonne (REGNAULT, *A.* **34**, 33;} DE SONAY). — Heftig riechendes Oel. Kp: 98°. $D^{18,2}$: 1,538 (S.). Zerfällt bei der Destillation theilweise (bei der Dampfdichtebestimmung total) in CCl_4 und $COCl_2$.

Brommethyläther $C_2H_5OBr = CH_2Br.O.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HBr in ein Gemisch aus Formaldehyd und Methylalkohol (HENRY, *B.* **26** Ref., 933). — Flüssig. Kp: 87°. $D^{12,3}$: 1,531.

* **s-Dibrommethyläther (1,1[1]-Dibrommethyläther)** $C_2H_4OBr_2 = (CH_2Br)_2O$ (*S. 293*). Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: —34°. Kp: 154—155° (i. D.). D^{20}: 2,2013 (HENRY, *B.* **27** Ref., 336). Holzgeist wirkt lebhaft ein und erzeugt Methylal.

Jodmethyläther $C_2H_5OJ = CH_2J.O.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HJ in ein Gemisch aus Formaldehyd und Methylalkohol (HENRY, *B.* **26** Ref., 934). — Flüssig. Kp: 123—125°. $D^{15,9}$: 2,0249. Zerfällt allmählich in CH_3J und Oxymethylen.

2. * Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 293—297*).

1) * **Aethyläther** $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$ (*S. 293*). *Darst.* Man tröpfelt Alkohol auf Benzolsulfonsäure bei 134—135° (KRAFFT, *B.* **26**, 2831; D.R.P. 69 115; *Frdl.* **III**, 11). Reinigung des Aethers durch Destillation bei 40—50° über 5—10 Volumprocent Paraffinum liquidum: EKENBERG, *Fr.* **36**, 245. Das Handelspräparat ist gewöhnlich aldehydhaltig; man befreit es von Aldehyd durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung. Der Aldehydgehalt kann colorimetrisch mittels einer Rosanilindisulfitlösung bestimmt werden (FRANÇOIS, *C.* **1897** II, 144). Befreiung von Alkohol mittels Hindurchleiten der Dämpfe durch Schwefelsäure oder Aethylschwefelsäure: FRITZSCHE, D.R.P. 88 051; *B.* **29**, 748. Ueber Sulfosäuren, welche bei der *Darstellung des Aethers durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Alkohol entstehen, vgl. auch: PRUNIER, *C. r.* **124**, 1028.

Schmelzp.: —112,6° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). D^{25}: 0,70942 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 438). $D^{17,1}$: 0,7183 (BRÜHL, *B.* **30**, 158). 1 g Wasser löst bei 0° 0,12465 und bei 20° 0,07487 g Aether; 1 g Aether löst bei 10° 0,02702 g und bei 20° 0,0272 g Wasser (SCHUNCKE, *Ph. Ch.* **14**, 334). 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 7,514 Thle. absoluten Aether (TOLLOCZKO, *B.* **28**, 808). 1000 ccm Aether lösen 29,3 ccm Wasser, 1000 ccm Wasser nehmen 81,1 ccm Aether bei 22° auf (HERZ, *B.* **31**, 2671). Löslichkeit von Wasser in Aether (1,20—1,27 % bei 20°) und von Aether in Wasser (6,42—6,69 % bei 19°) bei wechselnden Temperaturen: KLOBBIE, *Ph. Ch.* **24**, 615. Aether löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und kann aus der Lösung durch directe Behandlung mit Eis wieder abgeschieden werden (RIEDEL, D.R.P. 52 982, *Frdl.* **II**, 551). n_D: 1,35424 bei 17° (BRÜHL, *B.* **30**, 158). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Compressibilität: GILBAULT, *Ph. Ch.* **24**, 385. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; ABEGG, *W.* **60**, 56; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; **1898** I, 546. Schallgeschwindigkeit und adiabatische Elasticität im gasförmigen und flüssigen Aether bei wechselnden Temperaturen und Drucken: PERMAN, RAMSAY, ROSE-INNES, *Ph. Ch.* **23**, 385. — Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 624. Beim Kochen mit Schwefel und Brom entstehen Dibromacetaldehyd und C_2H_5Br. In Gegenwart von trockenem Bromwasserstoff reagiren Oxalsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Stearinsäure, Borsäure mit Aethyläther unter Bildung von Aethylestern (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **73**, 554). Jodwasserstoff in verflüssigtem bezw. gefrorenem Zustand führt Aethyläther fast quantitativ in Aethyljodid über (COTTRELL, ROGERS, *Am.* **21**, 64).

Additionsproducte des Aethers. Wasserhaltiger Aether vereinigt sich mit fester Kohlensäure zu krystallinischen Verbindungen von wechselnder Zuzammensetzung, von welchen eine (bei —50° ausgeschieden) der Formel $(C_2H_5)_2O + CO_2 + 4H_2O$ zu entsprechen scheint (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 2999). — $(C_2H_5)_2O.TeCl_4$. *B.* Beim Auflösen von $TeCl_4$ in Aether (RUST, *B.* **30**, 2828). Gelbe Nadeln. Sehr hygroskopisch. — $UO_2Cl_2.2C_4H_{10}O$. Gelbe, zerfliessliche Nädelchen (REGELSBERGER, *A.* **227**, 122). — $UO_2(NH_3Cl)_2.C_4H_{10}O$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung von UO_2Cl_2 (R.). Eigelber Niederschlag.

Monochloräther C_4H_9OCl. 2) * ***1-Monochloräther*** $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$ (*S. 295*). *B.* Entsteht neben dem Dichloräther beim Einleiten von Chlor in wasserfreien Aether (FRITZSCH, SCHUMACHER, *A.* **279**, 302). — Aeusserst zersetzlich.

* **Dichloräther** $C_4H_8OCl_2$. 1) * ***1,2-Dichloräther*** $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ (*S. 295*). Giebt mit NH_3O Glyoxim (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 293).

* **Chloraldehyd-Alkoholat** $C_4H_9O_2Cl = CH_2Cl.CH(OH).O.C_2H_5$ (*S. 295*) *s. Hptw. S. 928 und Spl. dazu.*

* **Trichloräther** $C_4H_7OCl_3$. 1) * ***1,2,2-Trichloräther*** $CHCl_2.CHCl.O.C_2H_5$ (*S. 296*). *B.* Beim Verseifen der durch Einleiten von Chlor in Borsäuretriäthylester entstehenden Verbindung (COPAUX, *C. r.* **127**, 721). — Hellgelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 155—158°. Liefert beim längeren Stehen mit Wasser Dichloraldehydalkoholat.

* **1,2,2,2-Tetrachloräther** $C_4H_6OCl_4 = CCl_3.CHCl.O.C_2H_5$ (*S. 296*). {Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal}. Analog wirken andere (primäre und secundäre) Alkohole bei 200°: $C_2H_6Cl_4O + C_4H_9.OH = CCl_3.CH(OC_2H_5).(OC_4H_9) + HCl$ (PERGAMI, *G.* **26** II, 474).

Trifluorbromäthyläther $C_4H_6OBrFl_3 = C_2Fl_3BrH.OC_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Trifluordibromäthan (neben Trifluorbromäthylen) (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Kp: 105—107°. $D^{10,5}$: 1,6121. $n^{10,5}$: 1,37938.

Nitroäthyläther, Aethanoxynitroäthan $C_4H_9O_3N = NO_2.CH_2.CH_2.O\,C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Jodäthyläther mit Silbernitrit (HENRY, *C.* **1899** I, 1154). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch und bitterem Geschmack. Kp_{720}: 178°. D^{16}: 1,148.

2) * **Methyläthyläther** $C_3H_8O = CH_3.O.C_2H_5$ (*S. 297*).

* **Chlormethyläthyläther** C_3H_7OCl. 1) * ***Methyl-1-Chloräthyläther*** $CH_3.O.CHCl.CH_3$ (*S. 297*). Kp: 80°. D^{15}_4: 1,023 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 1096).

2) ***Methyl-2-Chloräthyläther*** $CH_3.O.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Monochlormethyläther durch Zink (FILETI, DE GASPARI, *G.* **27** II, 293). — Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, schwerer als Wasser. Kp: 90—91°. Raucht nicht an der Luft. Wird durch Kochen mit Natrium, mit Zink, mit Chlorzink, durch Erhitzen mit Natriumacetat oder Silberacetat auf 150° nicht verändert.

3) ***Chlormethyl-Aethyläther*** $CH_2Cl.O.CH_2.CH_3$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches aus 40%iger Formaldehydlösung und Alkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte (DE GASPARI, *G.* **27** II, 297). — Kp: 79—80°. Zersetzt sich beim Destilliren und bei Behandlung mit Wasser. Liefert mit Natriumacetat die Verbindung $CH_3.CO.O.CH_2.O.CH_2.CH_3$.

Chlormethyl-2-Chloräthyläther $C_3H_6OCl_2 = CH_2Cl.O.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein abgekühltes Gemisch aus Methanal und 2-Chloräthanol(1) (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 592; *B.* **28** Ref., 851). — Flüssig. Kp: 153—154°. D^{12}: 1,2662. Wird von Wasser in Methanal und Chloräthanol zerlegt. Liefert mit Chloräthanol die Verbindung $CH_2(O.CH_2.CH_2Cl)_2$.

3. * Derivate der Propylalkohole C_3H_8O (*S. 297—298*).

* **Propyläther** $C_6H_{14}O = (C_3H_7)_2O$ (*S. 297*). 3) ***Propylisopropyläther.*** Wird von HJ-Gas in Isopropyljodid und Propylalkohol zerlegt (SILVA, *A. ch.* [5] 7, 430; LIPPERT, *A.* **276**, 190).

1,2-Dichlorpropyläther $C_6H_{12}OCl_2 = CH_3.CHCl.CHCl.O.C_3H_7$. *B.* Bei anhaltendem Chloriren von Propylalkohol, in der Kälte und an der Sonne (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 338). — Zähflüssig. Kp: 176°. Kp_{15}: 80°. D^{15}_4. 1,129. n_D: 1,447. Reducirt alkoholische Silberlösung mit Spiegelbildung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 2-Chlorpropanal, dessen Dipropyläther $CH_3.CHCl.CH(O.C_3H_7)_2$ und Monopropyläther (?).

* **Methylpropyläther** $C_4H_{10}O = CH_3.O.C_3H_7$ (*S. 297*). *Darst.* Man lässt ein Gemisch aus Holzgeist und Propylalkohol durch eine mindestens 6—8 ccm hohe Schicht von auf 122—126° erhitzter β-Naphtalinsulfonsäure oder Benzolsulfosäure hindurchgehen (KRAFFT, *B.* **26**, 2832; D.R.P. 69115, *Frdl.* **III**, 11). — Kp_{752}: 36,6—37,4°. D^0: 0,7460 (KR.).

Chlor-Methylpropyläther C_4H_9OCl. 1) ***Methyl-3-Chlorpropyläther*** $CH_3.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus 1,3-Chlorbrompropan und 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 597). — Flüssig. Kp: 116—118°.

2) ***Chlormethyl-Propyläther*** $CH_2Cl.O.C_3H_7$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge aus Formaldehyd und Propylalkohol (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097). — Kp: 112,5°. D^{15}_4: 0,985. n: 1,409.

Tribrommethylpropyläther $C_4H_7OBr_3$. 1) ***Methyl-2,2,3-Tribrompropyläther*** $CH_2Br.CBr_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus $CH_2:CBr.CH_2.O.CH_3$ und Brom, in der Kälte (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 630; *A. ch.* [7] **11**, 255). — Campherartig riechendes Oel. Erstarrt bei —79°. Kp_{35}: 118—119°. D^0: 2,229. Liefert mit $CH_3.ONa$ den Aether $C_3H_3Br_2.O.CH_3$.

2) ***Methyl-2,3,3-Tribrompropyläther*** $CHBr_2.CHBr.CH_2.O.CH_3$. — Kp_{35}: 133—135° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 256).

Methyl-2,2,3,3-Tetrabrompropyläther $C_4H_6OBr_4 = CHBr_2.CBr_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus $CHBr:CBr.CH_2.O.CH_3$ und Brom (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 632; *A. ch.* [7] **11**, 265). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 140—145°.

* **Aethylpropyläther** $C_5H_{12}O$. 2) * ***Isopropylderivat*** $(CH_3)_2CH.O.C_2H_5$ (*S. 298*). — Kp: 54°. D^0: 0,7447 (MARKOWNIKOW, *A.* **138**, 374; LIPPERT, *A.* **276**, 158).

Aethyl-3-Chlorpropyläther $C_5H_{11}OCl = C_2H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Chlor-3-Brompropan mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 596). Aus dem Trimethylenglykolmonäthyläther durch PCl_3 (NOYES, *Am.* **19**, 769). — Oel. Kp: 132—134° (H., P.). Kp: 130—131°. D^{25}_{25}: 0,957 (N.). Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Hexandiol(1,6)-diäthyläther.

Aethyl-3-Brompropyläther $C_5H_{11}OBr = CH_2Br.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* 10 Thle. Trimethylenbromid, 1 Thl. Zinkbromid und 10 Thle. 95%iger Alkohol werden im zugeschmolzenen Rohr 7 Tage auf 100° erhitzt. Anstatt Zinkbromid kann man auch Zinkoxyd benutzen (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *Ж.* **30**, 559; *B.* **31**, 3070). Aus dem Trimethylenglykolmonoäthyläther durch PBr_3 (NOYES, *Am.* **19**, 769). — Kp: 147—148°. D^0: 1,2597 (W., M.). Kp: 150—151°. D^{25}_{25}: 1,300 (N.). Unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht reichlich Propylen.

Aethyl-3-Jodpropyläther $C_5H_{11}OJ = CH_2J.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus Trimethylenglykolmonoäthyläther und PJ_3 (NOYES, *Am.* **19**, 770). — Farblose Flüssigkeit. Wird beim Stehen braun. Kp. 130—134°. D^{25}_{25}: 1,585. Leicht löslich in conc. Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert ausgeschieden.

4. *Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ (*S. 298—299*).

*Butyläther $C_8H_{18}O = (C_4H_9)_2O$ (*S. 298*).

3) ****Butylisobutyläther*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 298*). $D^{15,5}$: 0,763 (REBOUL, *Bl.* [3] **2**, 25). Wird von HJ-Gas in Butyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* **276**, 186).

6) ****Isobutylsecundärbutyläther*** $(CH_3)_2CH.CH_2.O.CH(CH_3).C_2H_5$ (*S. 298*). Wird von HJ-Gas in Secundärbutyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* **276**, 189).

1,2-Dichlorisobutyläther $C_8H_{16}OCl_2 = (CH_3)_2CCl.CHCl.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Isobutylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 348). — Flüssig. Kp: 192,5°. Kp_{15}: 83°. D^{15}_4: 1,031. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Chlorisobutyraldehyd und das Acetal $C_4H_7Cl(OC_4H_9)_2$.

Chlormethylisobutyläther $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl.O.C_4H_9$. Kp: 131°. D^{15}_4: 0,947. n: 1,410 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097).

*Aethylbutyläther $C_6H_{14}O = C_4H_9.O.C_2H_5$ (*S. 299*). 4) ***Aethyltrimethylcarbinoläther*** $C_2H_5.O.C(CH_3)_3$. *Darst.* 1 Thl. $(CH_3)_3C.OH$ wird mit 2 Thln. C_2H_5OH, in Gegenwart von 1 ccm H_2SO_4 auf je 50 ccm der Mischung, 4—5 Stunden auf 100° unter Druck erhitzt (MAMONTOW, *Ж.* **29**, 234; *C.* **1897** II, 408). — Kp: 73°.

***2-Aethyl-1-Chlorbutyläther** (1-Chlor-2-Aethoxybutan) $C_6H_{13}OCl = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$ (*S. 299*). — Kp: 141° (BOOKMAN, *B.* **28**, 3111). Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 140° entstehen β-Aethoxybutylamin und Di-β-Aethoxybutylamin.

Tetrachloräthyl-Isobutyläther $C_6H_{10}OCl_4 = CCl_3.CHCl.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloralisobutylalkoholat und PCl_5 (PERGAMI, *G.* **26** II, 470). — Flüssig. $Kp_{761,9}$: 215,2°. D^0: 1,332. D^{27}: 1,324. Mit Isobutylalkohol entsteht bei 200° Trichloräthylidenisobutyläther.

Aethyl-2,3-Dibrombutyläther $C_6H_{12}OBr_2 = C_2H_5.O.CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Aethylcrotyläther und Brom (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 259). — Flüssig. Kp_{20}: 116—117°. D^0: 1,7001.

5. *Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ (*S. 299*).

*Amyläther $C_{10}H_{22}O = (C_5H_{11})_2O$ (*S. 299*). 1) ****Isoamyläther*** $[(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2O$ (*S. 299*). *Darst.* Man erhitzt 10 Thle. Fuselöl mit 1 Thl. Isoamyljodid auf 200° (FRIEDEL, *Bl.* **13**, 2; vgl. GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 890). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Beim Kochen mit Brom und Schwefel entstehen $C_5H_{11}Br$ und Bromisovaleraldehyd.

3) ***Aether des activen Amylalkohols*** $[(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2]_2O$. Der Amyläther mit einem activen und einem inactiven Amyl siedet bei 169°. α_D: 0,25° (l = 50 mm). Der Amyläther mit beiderseits activem Amyl siedet gleichfalls bei 169°. α_D: 0,49° (l = 50 mm) (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **11**, 1176).

4) ***Gemischter Aether aus Isoamylalkohol und aktivem Amylalkohol*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Kp: 170,4°. D: 0,774. α_D: +0,29° (l = 50 mm) (G., G.).

Methyl-l-Amyläther $C_6H_{14}O = CH_3.O.C_5H_{11}$. Kp_{731}: 87,5—88,5°. D^{18}_4: 0,754. n_D: 1,3849 bei 20,2°. $[\alpha]_D$: 0,39 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 300).

Chlormethylisoamyläther $C_6H_{13}OCl = CH_2Cl.O.C_5H_{11}$. Kp: 154°. D^{15}_4: 1,066. n: 1,425 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097).

*Aethylamyläther $C_7H_{16}O = C_2H_5.O.C_5H_{11}$ (*S. 299*). 1) ****Aethylisoamyläther*** (*S. 299*). *Darst.* Durch Einwirkung einer 85%igen Schwefelsäure auf ein Gemisch gleicher Theile Aethyl und Amyl-Alkohol bei 135—140°, neben Aethyläther und Diamyläther; die Fraction 79—81° wird in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel destillirt (PETER, *B.* **32**, 1419). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1.

3) ***Aethyl-l-Amyläther.*** $Kp_{735,7}$: 107,5—109°. D^{18}_4: 0,759. n_D: 1,3900 bei 19,9°. $[\alpha]_D$: 0,61 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 302).

Propyl-l-Amyläther $C_8H_{18}O = C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Kp_{729}: 125—127°. D^{18}_4: 0,783. n_D: 1,3994 bei 20,2°. $[\alpha]_D$: 0,90 bei 18° (GUYE, CHAVANNE).

2) * Methyläthyläther $C_3H_8O = CH_3.O.C_2H_5$ (*S. 297*).

* Chlormethyläthyläther C_3H_7OCl. 1) * ***Methyl-1-Chloräthyläther*** $CH_3.O.CHCl.CH_3$ (*S. 297*). Kp: 80°. D^{15}_4: 1,023 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 1096).

2) ***Methyl-2-Chloräthyläther*** $CH_3.O.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Monochlormethyläther durch Zink (FILETI, DE GASPARI, *G.* **27** II, 293). — Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, schwerer als Wasser. Kp: 90—91°. Raucht nicht an der Luft. Wird durch Kochen mit Natrium, mit Zink, mit Chlorzink, durch Erhitzen mit Natriumacetat oder Silberacetat auf 150° nicht verändert.

3) ***Chlormethyl-Aethyläther*** $CH_2Cl.O.CH_2.CH_3$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches aus 40%iger Formaldehydlösung und Alkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte (DE GASPARI, *G.* **27** II, 297). — Kp: 79—80°. Zersetzt sich beim Destilliren und bei Behandlung mit Wasser. Liefert mit Natriumacetat die Verbindung $CH_3.CO.O.CH_2.O.CH_2.CH_3$.

Chlormethyl-2-Chloräthyläther $C_3H_6OCl_2 = CH_2Cl.O.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein abgekühltes Gemisch aus Methanal und 2-Chloräthanol(1) (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 592; *B.* **28** Ref., 851). — Flüssig. Kp: 153—154°. D^{12}: 1,2662. Wird von Wasser in Methanal und Chloräthanol zerlegt. Liefert mit Chloräthanol die Verbindung $CH_2(O.CH_2.CH_2Cl)_2$.

3. * Derivate der Propylalkohole C_3H_8O (*S. 297—298*).

* Propyläther $C_6H_{14}O = (C_3H_7)_2O$ (*S. 297*). 3) ***Propylisopropyläther.*** Wird von HJ-Gas in Isopropyljodid und Propylalkohol zerlegt (SILVA, *A. ch.* [5] 7, 430; LIPPERT, *A.* **276**, 190).

1,2-Dichlorpropyläther $C_6H_{12}OCl_2 = CH_3.CHCl.CHCl.O.C_3H_7$. *B.* Bei anhaltendem Chloriren von Propylalkohol, in der Kälte und an der Sonne (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 338). — Zähflüssig. Kp: 176°. Kp_{15}: 80°. D^{15}_4. 1,129. n_D: 1,447. Reducirt alkoholische Silberlösung mit Spiegelbildung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 2-Chlorpropanal, dessen Dipropyläther $CH_3.CHCl.CH(O.C_3H_7)_2$ und Monopropyläther (?).

* Methylpropyläther $C_4H_{10}O = CH_3.O.C_3H_7$ (*S. 297*). *Darst.* Man lässt ein Gemisch aus Holzgeist und Propylalkohol durch eine mindestens 6—8 ccm hohe Schicht von auf 122—126° erhitzter β-Naphtalinsulfonsäure oder Benzolsulfosäure hindurchgehen (KRAFFT, *B.* **26**, 2832; D.R.P. 69115, *Frdl.* **III**, 11). — Kp_{752}: 36,6—37,4°. D^0: 0,7460 (KR.).

Chlor-Methylpropyläther C_4H_9OCl. 1) ***Methyl-3-Chlorpropyläther*** $CH_3.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus 1,3-Chlorbrompropan und 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 597). — Flüssig. Kp: 116—118°.

2) ***Chlormethyl-Propyläther*** $CH_2Cl.O.C_3H_7$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge aus Formaldehyd und Propylalkohol (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097). — Kp: 112,5°. D^{15}_4: 0,985. n: 1,409.

Tribrommethylpropyläther $C_4H_7OBr_3$. 1) ***Methyl-2,2,3-Tribrompropyläther*** $CH_2Br.CBr_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus $CH_2:CBr.CH_2.O.CH_3$ und Brom, in der Kälte (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 630; *A. ch.* [7] **11**, 255). — Campherartig riechendes Oel. Erstarrt bei —79°. Kp_{35}: 118—119°. D^0: 2,229. Liefert mit $CH_3.ONa$ den Aether $C_3H_3Br_2.O.CH_3$.

2) ***Methyl-2,3,3-Tribrompropyläther*** $CHBr_2.CHBr.CH_2.O.CH_3$. — Kp_{35}: 133—135° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 256).

Methyl-2,2,3,3-Tetrabrompropyläther $C_4H_6OBr_4 = CHBr_2.CBr_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus $CHBr:CBr.CH_2.O.CH_3$ und Brom (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 632; *A. ch.* [7] **11**, 265). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 140—145°.

* Aethylpropyläther $C_5H_{12}O$. 2) * ***Isopropylderivat*** $(CH_3)_2CH.O.C_2H_5$ (*S. 298*). — Kp: 54°. D^0: 0,7447 (MARKOWNIKOW, *A.* **138**, 374; LIPPERT, *A.* **276**, 158).

Aethyl-3-Chlorpropyläther $C_5H_{11}OCl = C_2H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Chlor-3-Brompropan mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 596). Aus dem Trimethylenglykolmonäthyläther durch PCl_3 (NOYES, *Am.* **19**, 769). — Oel. Kp: 132—134° (H., P.). Kp: 130—131°. D^{25}_{25}: 0,957 (N.). Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Hexandiol(1,6)-diäthyläther.

Aethyl-3-Brompropyläther $C_5H_{11}OBr = CH_2Br.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* 10 Thle. Trimethylenbromid, 1 Thl. Zinkbromid und 10 Thle. 95%iger Alkohol werden im zugeschmolzenen Rohr 7 Tage auf 100° erhitzt. Anstatt Zinkbromid kann man auch Zinkoxyd benutzen (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *Ж.* **30**, 559; *B.* **31**, 3070). Aus dem Trimethylenglykolmonoäthyläther durch PBr_3 (NOYES, *Am.* **19**, 769). — Kp: 147—148°. D^0: 1,2597 (W., M.). Kp: 150—151°. D^{25}_{25}: 1,300 (N.). Unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht reichlich Propylen.

Aethyl-3-Jodpropyläther $C_5H_{11}OJ = CH_2J.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus Trimethylenglykolmonoäthyläther und PJ_3 (NOYES, *Am.* **19**, 770). — Farblose Flüssigkeit. Wird beim Stehen braun. Kp: 130—134°. D^{25}_{25}: 1,585. Leicht löslich in conc. Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert ausgeschieden.

4. *Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ (*S. 298—299*).

***Butyläther** $C_8H_{18}O = (C_4H_9)_2O$ (*S. 298*).

3) ****Butylisobutyläther*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 298*). $D^{15,5}$: 0,763 (REBOUL, *Bl.* [3] **2**, 25). Wird von HJ-Gas in Butyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* **276**, 186).

6) ****Isobutylsecundärbutyläther*** $(CH_3)_2CH.CH_2.O.CH(CH_3).C_2H_5$ (*S. 298*). Wird von HJ-Gas in Secundärbutyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* **276**, 189).

1,2-Dichlorisobutyläther $C_8H_{16}OCl_2 = (CH_3)_2CCl.CHCl.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Isobutylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 348). — Flüssig. Kp: 192,5°. Kp_{15}: 83°. D^{15}_4: 1,031. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Chlorisobutyraldehyd und das Acetal $C_4H_7Cl(OC_4H_9)_2$.

Chlormethylisobutyläther $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl.O.C_4H_9$. Kp: 131°. D^{15}_4: 0,947. n: 1,410 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097).

Aethylbutyläther** $C_6H_{14}O = C_4H_9.O.C_2H_5$ (*S. 299*). 4) ***Aethyltrimethylcarbinoläther $C_2H_5.O.C(CH_3)_3$. *Darst.* 1 Thl. $(CH_3)_3C.OH$ wird mit 2 Thln. C_2H_5OH, in Gegenwart von 1 ccm H_2SO_4 auf je 50 ccm der Mischung, 4—5 Stunden auf 100° unter Druck erhitzt (MAMONTOW, *Ж.* **29**, 234; *C.* **1897** II, 408). — Kp: 73°.

***2-Aethyl-1-Chlorbutyläther** (**1-Chlor-2-Aethoxybutan**) $C_6H_{13}OCl = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$ (*S. 299*). — Kp: 141° (BOOKMAN, *B.* **28**, 3111). Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 140° entstehen β-Aethoxybutylamin und Di-β-Aethoxybutylamin.

Tetrachloräthyl-Isobutyläther $C_6H_{10}OCl_4 = CCl_3.CHCl.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloralisobutylalkoholat und PCl_5 (PERGAMI, *G.* **26** II, 470). — Flüssig. $Kp_{761,9}$: 215,2°. D^0: 1,332. D^{27}: 1,324. Mit Isobutylalkohol entsteht bei 200° Trichloräthylidenisobutyläther.

Aethyl-2,3-Dibrombutyläther $C_6H_{12}OBr_2 = C_2H_5.O.CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Aethylcrotyläther und Brom (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 259). — Flüssig. Kp_{20}: 116—117°. D^0: 1,7001.

5. *Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ (*S. 299*).

Amyläther** $C_{10}H_{22}O = (C_5H_{11})_2O$ (*S. 299*). 1) ****Isoamyläther $[(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2O$ (*S. 299*). *Darst.* Man erhitzt 10 Thle. Fuselöl mit 1 Thl. Isoamyljodid auf 200° (FRIEDEL, *Bl.* **13**, 2; vgl. GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 890). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Beim Kochen mit Brom und Schwefel entstehen $C_5H_{11}Br$ und Bromisovaleraldehyd.

3) ***Aether des activen Amylalkohols*** $[(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2]_2O$. Der Amyläther mit einem activen und einem inactiven Amyl siedet bei 169°. α_D: 0,25° (l = 50 mm). Der Amyläther mit beiderseits activem Amyl siedet gleichfalls bei 169°. α_D: 0,49° (l = 50 mm) (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **11**, 1176).

4) ***Gemischter Aether aus Isoamylalkohol und aktivem Amylalkohol*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Kp: 170,4°. D: 0,774. α_D: +0,29° (l = 50 mm) (G., G.).

Methyl-l-Amyläther $C_6H_{14}O = CH_3.O.C_5H_{11}$. Kp_{731}: 87,5—88,5°. D^{18}_4: 0,754. n_D: 1,3849 bei 20,2°. $[\alpha]_D$: 0,39 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 300).

Chlormethylisoamyläther $C_6H_{13}OCl = CH_2Cl.O.C_5H_{11}$. Kp: 154°. D^{15}_4: 1,066. n: 1,425 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097).

Aethylamyläther** $C_7H_{16}O = C_2H_5.O.C_5H_{11}$ (*S. 299*). 1) ****Aethylisoamyläther (*S. 299*). *Darst.* Durch Einwirkung einer 85%igen Schwefelsäure auf ein Gemisch gleicher Theile Aethyl und Amyl-Alkohol bei 135—140°, neben Aethyläther und Diamyläther; die Fraction 79—81° wird in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel destillirt (PETER, *B.* **32**, 1419). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1.

3) ***Aethyl-l-Amyläther.*** $Kp_{735,7}$: 107,5—109°. D^{18}_4: 0,759. n_D: 1,3900 bei 19,9°. $[\alpha]_D$: 0,61 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 302).

Propyl-l-Amyläther $C_8H_{18}O = C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Kp_{729}: 125—127°. D^{18}_4: 0,783. n_D: 1,3994 bei 20,2°. $[\alpha]_D$: 0,90 bei 18° (GUYE, CHAVANNE).

Butyl-1-Amyläther $C_9H_{20}O = C_4H_9.O.C_5H_{11}$. 1) ***Mit Normalbutyl.*** $Kp_{729,5}$: 148—152°. D^{22}_4: 0,798. n_D: 1,4077 bei 20,6°. $[\alpha]_D$: 1,33° bei 22° (GUYE, CHAVANNE).

2) ***Mit Isobutyl.*** $Kp_{729,5}$: 145—147°. D^{22}_4: 0,773. $n_D^{20,2}$: 1,4008. $[\alpha]_D^{22}$: 0,96° (G., CH.).

7. *Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$ (*S. 300*).

***Normalheptyläther** $C_{14}H_{30}O = (C_7H_{15})_2O$ (*S. 300*). *B.* Neben Aethylheptyläther bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf n-Heptyljodid (WELT, *B.* **30**, 1495).

Aethylheptyläther** $C_9H_{20}O = C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1) ****Mit Normalheptyl (*S. 300*). *B.* Bei 25-stdg. Kochen von n-Heptyl-Bromid oder -Jodid mit alkoholischem KOH (WELT).

9. *Derivate des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$ (*S. 300*).

1-Amylcetyläther $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$. Schmelzp.: 14°. Kp: gegen 350°. D^{22}_4: 0,805. n_D^{22}: 1,4422. $[\alpha]_D^{22}$: 0,31° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 305).

2. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 301—303*).

1. *Derivate des Vinylalkohols $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$ (*S. 301*).

***Vinyläther** $C_4H_6O = O(CH:CH_2)_2$ (*S. 301*). *B.* Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Methylhydroxyds des Dimethylaminoäthanolvinyläthers scheiden sich, unter Entwickelung von Trimethylamin und Acetylen, braune Flocken ab, die polymere Vinyläther sein dürften, da sie sich leicht in Acetylen und Wasser spalten (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 740).

***Vinyläthyläther** $C_4H_8O = CH_2:CH.O.C_2H_5$ (*S. 301*). *B.* Bei längerem Kochen von Acetal mit P_2O_5 bei Gegenwart von Chinolin (CLAISEN, *B.* **31**, 1021). — Kp: 35—36°.

S. 301, Z. 28 v. o. statt: „$(C_4H_7ClO)_2$" *lies:* „$(C_4H_7ClO)_3$".

***Trichlorvinyläthyläther** $C_4H_5OCl_3 = Cl_2C:CCl.O.C_2H_5$ (*S. 301*). Giebt beim Schütteln mit Sauerstoff eine Flüssigkeit, welche Dichlor-Aethylätherglykolsäurechlorid $Cl.CO.CCl_2.O.C_2H_5$ zu sein scheint (HENRY, *C.* **1899** I, 587).

***Dibromvinyläthyläther** $C_4H_6OBr_2 = CHBr:CBr.O.C_2H_5$ oder $CBr_2:CH.O.C_2H_5$ (*S. 301*). *B.* Neben Bromessigester und Aldehydharz beim Erhitzen (70—95°; 8 Stunden) von Tetrabromäthylen (53 g) mit Natriumäthylat (14 g Na in 200 ccm Alkohol) (NEF, *A.* **298**, 334). — Kp_{30}: 75—76°. Kp: 168—170°. Wird durch Salpetersäure glatt zu Dibromessigester (Kp: 195—197°) oxydirt, von alkoholischem Kali in Bromessigester übergeführt.

2. *Derivate des Allylalkohols C_3H_6O (*S. 301—302*).

Methylallyläther** C_4H_8O (*S. 302*). a) ****Methylallyläther $CH_3.O.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 302*) $C_4H_8O + SO_2$: SOLONINA, *Ж.* **30**, 841; *C.* **1899** I, 249.

b) ***Methylisopropenyläther, 2-Methoxypropen(1)*** $CH_3.C(OCH_3):CH_2$. *B.* Durch Kochen von Acetondimethylacetal mit P_2O_5 bei Gegenwart von Chinolin (CLAISEN, *B.* **31**, 1021). — Kp: 38°.

Methylbromallyläther** C_4H_7OBr (*S. 302*). a) ****Methyl-2-Bromallyläther $CH_2:CBr.CH_2.O.CH_3$ (*S. 302*). *Darst.* Durch Einwirkung von 70%igem KOH auf den Dibrompropylmethyläther $CH_2Br.CHBr.CH_2.O.CH_3$ (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 248).

b) ***Methyl-3-Bromallyläther*** $CHBr:CH.CH_2.O.CH_3$. Kp_{760}: 127—128° (LESPIEAU).

Methyl-2,3-Dibromallyläther $C_4H_6OBr_2 = CHBr:CBr.CH_2.O.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von $CH_2Br.CBr_2.CH_2.O.CH_3$ mit Natriummethylat (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 631; *A. ch.* [7] **11**, 262). — Flüssig. Kp_{745}: 175—177°. D^0: 1,903. Liefert mit Zinkstaub und Alkohol den Aether $C_3H_3.O.CH_3$.

Methyl-2,3,3-Tribromallyläther $C_4H_5OBr_3 = CBr_2:CBr.CH_2.O.CH_3$. Minzartig riechende Flüssigkeit. Schmelzp.: —11°. Kp_{25}: 120° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 272).

Aethylallyläther** $C_5H_{10}O$ (*S. 302*. a) ****Aethylallyläther $C_2H_5.O.CH_2.CH:CH_2$. (*S. 302*). $C_5H_{10}O + SO_2$: SOLONINA, *Ж.* **30**, 841; *C.* **1899** I, 249.

b) ****Aethylisopropenyläther*** $C_2H_5.O.C(CH_3):CH_2$ (*S. 302*). *B.* Durch Kochen von Acetondiäthylacetal mit P_2O_5 bei Gegenwart von Chinolin (CLAISEN, *B.* **31**, 1021). — Kp: 59—62°.

*Aethylbromallyläther C_5H_9OBr. 2) **3-Bromderivat* $CHBr{:}CH.CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 302*). Kp: 145—146° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 247).

Propylallyläther $C_6H_{12}O = C_3H_5.O.C_3H_7$. 1) ***Normalpropylderivat.*** Flüssigkeit. Kp: 90—91°. D°: 0,8004. D^{20}: 0,787. Dampftension: LIPPERT, *A.* **276**, 192. — Wird von HJ-Gas in Allyljodid und Propylalkohol zerlegt.

2) ***Isopropylderivat.*** Flüssigkeit. Kp_{730}: 82—83°. D°: 0.7905. D^{20}: 0,7764. Dampftension: LIPPERT, *A.* **276**, 195. — Wird von HBr-Gas in Allylbromid und Isopropylalkohol zerlegt.

3. *Derivate der Alkohole C_4H_8O (*S. 302*).

Crotyloxyd (Crotonyläther) $C_8H_{14}O = (CH_3.CH{:}CH.CH_2)_2O$. Kp: 143—145°. D°: 0,8895 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 258).

Methylcrotyläther $C_5H_{10}O = CH_3.CH{:}CH.CH_2.O.CH_3$ Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 79°. D°: 0,8035. Sehr wenig löslich in Wasser (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 255).

Aethylcrotyläther $C_6H_{12}O = CH_3.CH{:}CH.CH_2.O.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 99°. D°: 0,8206 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 257).

4. *Derivate der Alkohole $C_5H_{10}O$ (*S. 303*).

Aethyl-gem.-Dimethylallyläther $C_7H_{14}O = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Als Hauptproduct neben Methyldivinyl bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf 2-Methyl-2,4-Dibrombutan (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 523). — Flüssigkeit. Kp: 120,5—121,5°. D: 0,8079. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Aldehyd.

Aethylcyclopentyläther $C_7H_{14}O = C_5H_9.O.C_2H_5$. *B.* In geringer Menge, neben Cyclopenten, bei der Einwirkung von alkoholischem KOH auf Bromcyclopentan (MEISER, *B.* **32**, 2050). — Aetherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 126—127°.

5. *Derivate der Alkohole $C_6H_{12}O$ (*S. 303*).

S. 303, Z. 18 v. o. statt: „A. ch. [5] 27, 58" lies: „A. ch. [5] 27, 70".

Aethyl-gem.-Methyläthylallyläther $C_8H_{16}O = (CH_3)(C_2H_5)C{:}CH.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem KOH auf 3-Methyl-1,3-Dibrompentan (neben Aethyldivinyl) (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 534). — Kp: 141—143°. D^0_0: 0,8208.

Aethyl-Trimethylallyläther $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C{:}CH.CH(OC_2H_5).CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem KOH auf 2-Methyl-2,4-Dibrompentan neben einem Kohlenwasserstoff vom Kp: 76—78° (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 536). — Kp: 124—126°. D^0_0: 0,8084.

5a. Derivate der Alkohole $C_7H_{14}O$.

Aethyl-gem.-Diäthylallyläther $C_9H_{18}O = (C_2H_5)_2C{:}CH.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus 3-Aethyl-1,3-Dibrompentan und alkoholischem KOH (neben Diäthylallen) (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 530). — Kp: 156—158°. D^0_0: 0,8290.

3. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ (*S. 303—304*).

1. *Derivate des Propargylalkohols $C_3H_4O = CH{:}C.CH_2.OH$ (*S. 303*).

Methylbrompropargyläther $C_4H_5OBr = CBr{:}C.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus $CHBr{:}CBr.CH_2.O.CH_3$ und 1 Mol.-Gew. festem KOH (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 632; *A. ch.* [7] **11**, 271). — Flüssig. Schmelzp.: —20°. Kp_{740}: 125—126°. Kp_{20}: 40°. Giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben Niederschlag, beim Erwärmen mit Kali einen selbstentzündlichen Körper.

***Methyljodpropargyläther** $C_4H_5OJ = CJ{:}C.CH_2.O.CH_3$ (*S. 303*). Schmelzp.: 24°. Kp_{20}: 74° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 274).

***Aethylpropargyläther** $C_5H_8O = C_3H_3.O.C_2H_5$ (*S. 303*). Beim Schütteln mit einer kaltgesättigten Lösung von $HgCl_2$ entsteht ein Niederschlag von $2C_5H_8O + 3HgCl_2 + 3HgO$ (PERATONER, *G.* **24** II, 41). Beim Destilliren desselben mit HCl entsteht Propanonoläthyläther $C_5H_{10}O_2$. Dieser entsteht auch aus Aethylpropargyläther mit reinem $HgBr_2$, während mit unreinem $HgBr_2$ Aethylglycidäther (*S. 314*) entsteht.

B. *Derivate der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff

(*S. 304—311*).

I. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (*S. 304—310*).

1. *Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$ (*S. 305—306*).

Dimethyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.O.CH_2.CH_2.O.CH_3$. *Darst.* Man löst 10 g Natrium in absolutem Alkohol, giesst 14 g Glykol hinzu, verdunstet im Wasserstoffstrome den Alkohol (zuletzt bei 140°) und digerirt den Rückstand mit 62 g CH_3J 190 Stunden bei 60° (Lippert, *A.* **276**, 171). — Flüssig. K_{713}: 82—83°. D^0: 0,8914. D^{20}: 0,8732. Dampftension: L. Wird von HJ-Gas zerlegt in Glykol und CH_3J.

*__Diäthyläther__ $C_6H_{14}O_2 = C_2H_4(O.C_2H_5)_2$ (*S. 305*). D^0: 0,8628. D^{20}: 0,8484. Dampftension: Lippert, *A.* **276**, 172.

Dipropyläther $C_8H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_3H_7)_2$. Kp_{724}: 159—160°. D^0: 0,8486. D^{20}: 0,8389. Dampftension: Lippert, *A.* **276**, 174.

Diisobutyläther $C_{10}H_{22}O_2 = C_2H_4(OC_4H_9)_2$. Kp_{733}: 181°. D^0: 0,8349. D^{20}: 0,8245. Dampftension: Lippert, *A.* **276**, 174.

*__Aethylenoxyd__ $C_2H_4O = \begin{matrix}CH_2\\ \vdots \\ CH_2\end{matrix}\!\!>O$ (*S. 305*). *Darst.* Beim Eintröpfeln von Chloräthylacetat in ein abgekühltes Gemenge von grob gepulvertem KOH und Quarzsand (Roithner, *M.* **15**, 666). Man trocknet durch frisch geglühten Natronkalk. — Kp: 12,5°. D^4: 0,8909. D^{10}: 0,8824. Brechungsvermögen und magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **63**, 488). Zersetzt $CaCl_2$. Mit Jod, gelöst in Jodkalium, entsteht CHJ_3. Vereinigt sich bei Gegenwart geringer Mengen Wasser in energischer Reaction mit Methylamin zu Aethanol- und Diäthanol-Methylamin, mit Aethylamin analog zu Aethanol- und Diäthanol-Aethylamin (Knorr, Matthes, *B.* **31**, 1069; Knorr, W. Schmidt, *B.* **31**, 1072). Ist das Aethylenoxyd völlig wasserfrei, so erfolgt die Reaction mit NH_3 und Aminen erst bei höherer Temperatur (Knorr, *B.* **32**, 729). Einwirkung von Phenylhydrazin: Roithner. Mit Natriumäthylat entsteht die Verbindung $C_6H_{14}O_3$. Vereinigt sich mit Na-Malonester zu Oxäthylnatriummalonester (Traube, Lehmann, *B.* **32**, 720). Beim Erhitzen mit Phenol entsteht Aethylenglykolphenyläther (R.). Geht, bei kurzem Erhitzen auf 55°, wie auch bei längerem Stehen mit wenig Kalilauge, in eine polymere Verbindung über. Lässt sich nicht wie Aldehyde zu Nitroparaffinen addiren unter Bildung von Nitroalkoholen (Henry, *C.* **1897** II, 337).

Verbindung $C_6H_{14}O_3$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Aethylenoxyd mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (Roithner, *M.* **15**, 673). — Flüssigkeit. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. HCl in C_2H_5J und $C_2H_4J_2$.

Polymeres Aethylenoxyd $(C_2H_4.O)_x$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 55° von Aethylenoxyd mit einem Tropfen Kalilauge (Roithner, *M.* **15**, 679). — Beim Erhitzen auf 250° mit HJ (spec. Gew. 1,97) entsteht C_2H_5J. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entstehen CO_2 und Oxalsäure.

2. *Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$ (*S. 306—308*).

Trimethylenglykolmonoäthyläther $C_5H_{12}O_2 = C_2H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Durch successive Behandlung von 300 g Trimethylenglykol mit 42 g Natrium und 318 g Aethyljodid (Noyes, *Am.* **19**, 767). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 160—161°. D^{25}_{25}: 0,915. n: 1,415 bei 25°; in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar.

Trimethylenglykoldiäthyläther $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Monoäthyläther durch Natrium und Jodäthyl (Noyes, *Am.* **19**, 768). — Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. Kp_{760}: 140—141°. D^{25}_{25}: 0,835. Unlöslich in Wasser.

*Die * Verbindung $C_7H_{15}ClO_2$ von Alsberg, J. 1864, 495 (s. Hptw. S. 306, Z. 29 v. o.) ist β-Chlorpropionaldehyddiäthylacetal (vgl. Wohl, B 31, 1797).*

S. 306, Z. 13 v. u. statt: „Linksdrehendes" lies: „Rechtsdrehendes".

*__α-Epichlorhydrin__ $C_3H_5OCl = \overset{\ulcorner\!-O-\!\urcorner}{CH_2.CH}.CH_2Cl$ (*S. 306.*) Brechungscoefficient: Brühl, *B.* **24**, 661. Natrium, in ätherische Epichlorhydrinlösung eingetragen, liefert Allylalkohol(?) und Glycerindiallyläther (Tornoë, *B.* **24**, 2676; vgl. Bigot, *A. ch.* [6] **22**, 438). Epichlorhydrin reagirt mit Natriummalonester unter Bildung von γ-Chlor-β-Oxypropylmalonester (Traube, Lehmann, *B.* **32**, 721).

***Polyepichlorhydrin** *von Fauconnier, Sanson, Bl. 48, 237 (s. Hptw. I, S. 307) ist* **Diepichlorhydrin** $C_6H_{10}O_2Cl_2 = O<\frac{CH(CH_2Cl).CH_2}{CH(CH_2Cl).CH_2}>O$ oder $O<\frac{CH_2.CH(CH_2Cl)}{CH(CH_2Cl).CH_2}>O$ (Stöhr, *J. pr.* [2] **55**, 84). — *B.* Nebenproduct bei der Darstellung der Pyrazinbasen aus Glycerin durch Destillation mit Ammoniumphosphat und Salmiak; wird durch Auflösen der hochsiedenden Fractionen in Salzsäure krystallinisch abgeschieden (Stöhr, *J. pr.* [2] **55**, 84). — Monokline Krystalle (Fock). Schmelzp.: 112—113°. Kp: 232—233° (uncorr). Schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, flüchtig mit Wasserdämpfen; sublimirt leicht. Wird durch Jodkalium in die entsprechende Jodverbindung, durch concentrirtes wässeriges NH_3 in Diepihydrinamid verwandelt.

Ein **polymeres Epichlorhydrin** $(C_3H_5OCl)_4$ entsteht beim Eintröpfeln von 200 ccm Epichlorhydrin in 20 ccm concentrirte HFl (Paternò, Oliveri, *G.* **24** I, 306; **24** II, 541). — Gelbes Oel, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; Kp_5: 200° unter Zers.

Diepijodhydrin $(C_3H_5OJ)_2$. *B.* Aus Diepichlorhydrin, Jodkalium und Alkohol bei 150° (Stöhr, *J. pr.* [2] **55**, 88). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln oder Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 160°. Sublimirbar, nicht destillirbar. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$.

Diepihydrinamid $C_6H_{14}O_2N_2 = C_6H_{10}O_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Diepichlorhydrin und wässerigem concentrirtem NH_3 bei 115—120° (Stöhr, *J. pr.* [2] **55**, 88). — Krystallwasserhaltige Tafeln. Kp: 255—256°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether. Stark alkalisch. — $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl$, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Monoklin (Fock). — $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl + 4HgCl_2$. Nadeln. — $C_6H_{14}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen.

3. *Derivate der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$ (*S. 308—309*).

Butylenoxyde** C_4H_8O (*S. 308*). 3) ***Tetramethylenoxyd $\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>O$. *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von $AgNO_2$ auf salzsaures Tetramethylendiamin (Demjanow, *Ж.* **24**, 349; vgl. Dekkers, *R.* **9**, 102). — Flüssig. Kp: 67°. Leicht löslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Wasser bei 150°. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht $C_4H_8Br_2$.

4. *Derivate der Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$ (*S. 309*).

Amylenoxyde** $C_5H_{10}O$ (*S. 309*). 5) ****Pentamethylenoxyd $CH_2<\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>O$. (*S. 309.*) Dasselbe(?) Oxyd findet sich unter den Zersetzungsproducten von salzsaurem 1,5-Diaminopentan durch $AgNO_2$ (Demjanow, *Ж.* **25**, 669). — Flüssig. Kp: 82—87°.

5. *Derivate der Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$ (*S. 309—310*).

Hexamethylenglykoldiäthyläther $C_{10}H_{22}O_2 = C_2H_5O.(CH_2)_6.OC_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des Aethyl-γ-Brom- (oder Jod)propyläthers. Durch Elektrolyse von Salzen der γ-Aethoxybuttersäure (Noyes, *Am.* **19**, 771). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 208°. Kp_{200}: 160—162°. D^{25}_{25}: 0,846. Unlöslich in Wasser, löslich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Wird durch Natrium in der Kälte allmählich zersetzt.

6. *Derivate der Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$ (*S. 310*).

***Oktylenoxyde** $C_8H_{16}O$ (*S. 310*).

2) ***Tetramethyltetramethylenoxyd*** $CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke zwischen erstem und letztem Glied). *B.* Entsteht, neben Bistetramethyltetramethylenoxyd, bei 1-stdg. Kochen von 1 Thl. 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3) mit 20 Thln. verdünnter H_2SO_4 (Franke, *M.* **17**, 89; vgl. Fossek, *M.* **4**, 671). Beim Erhitzen von Bistetramethyltetramethylenoxyd mit H_2SO_4 (1:4) auf 160° (Fr., *M.* **17**, 101). — Betäubend campherartig riechendes Oel. Kp: 120—122°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135° nicht verändert. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ H_2SO_4) entsteht 2,2,4-Trimethylpentanolid(1,4). Wird von Chromsäuregemisch schwer angegriffen.

Bistetramethyltetramethylenoxyd $C_{16}H_{32}O_2 = CH_2<\frac{C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_2.O}{O.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_2}>CH_2$. *B.* Entsteht neben Tetramethyltetramethylenoxyd (s. o.) beim Kochen von 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3) oder von dessen Schwefelsäureester mit verdünnter H_2SO_4 (Franke,

M. **17**, 100; vgl. Fossek, *M.* **4**, 671). — Kp: 260—262°. Geht beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 160° theilweise in Tetramethyltetramethylenoxyd über.

3) ***Diisocrotyloxyd (Tetramethyltetramethylenoxyd)*** $(CH_3)_2C.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2$ (die beiden C-Atome durch O verbunden).

B. Durch Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 (3 Vol. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser) auf 2,5-Dimethylhexadiën(2,4) oder 2,5-Dimethylhexadiën(1,5) in zugeschmolzener Röhre unter Kühlung und Schütteln. Man giesst in Eiswasser und destillirt die obenauf schwimmende Flüssigkeit mit Wasserdampf (Pogorželsky, *Ж.* **30**, 977; *C.* **1899** I, 773). — Kp_{786}: 113°. D^0: 0,8272. D^{20}: 0,8113. Sehr leicht löslich in Aether, Ligroïn, Alkohol, Chloroform und Benzol.

S. 310, Z. 21 v. u. statt: „298" lies: „198".

7. * Derivate der Dekylenglykole $C_{10}H_{22}O_2$ (*S. 310*).

* Dekylenoxyde $C_{10}H_{20}O$ (*S. 310*). 4) ***Anhydrid des 3,6-Dimethyloktandiol(3,6)*** $CH_3.(C_2H_5)C.CH_2.CH_2.C(C_2H_5).CH_3$ (die beiden C-Atome durch O verbunden). *B.* Aus 3,6-Dimethyloktadiën(3,5) durch Behandlung mit verdünnter H_2SO_4 (3 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossener Röhre (Wassiliew, *Ж.* **30**, 993; *C.* **1899** I, 776). — Flüssigkeit von angenehmem Camphergeruch. Kp: 159—161°. Bildet mit trockenem Bromwasserstoff in Ligroïn das Dibromid $C_{10}H_{20}Br_2$.

2. * Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 310—311*).

1. * Acetylcarbinoläthyläther $C_5H_{10}O_2 = CH_3.CO.CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 310*).

B. Aus Mekonsäuretriäthylester durch Kochen mit Barytwasser (Peratoner, *Ch. Z.* **21**, 40). — *Darst.* Man schüttelt je 10 g Aethylpropargyläther mit 2,5 L. kaltgesättigter Sublimatlösung und destillirt den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure von 5% (Peratoner, *G.* **24** II, 41). — Kp: 129°. D^0: 0,9562. D^{100}: 0,8497 (P.). — $C_5H_{10}O_2.NaHSO_3$. Nadeln (P.).

Oxim $C_5H_{11}O_2N = C_5H_{10}O:N.OH$. Flüssig. Kp: 188° (Peratoner).

4. * Derivate der Alkohole $C_5H_{10}O_2$ (*S. 311*).

Oxim des 2-Methyl-2-Chlorbutanon(3)-ol(4)-Aethyläthers $C_7H_{14}O_2NCl = (CH_3)_2CCl.C(:N.OH).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus 6 ccm gem.-Dimethylallyläthyläther, 8 ccm Amylnitrit und 5 ccm rauchender HCl (Ipatjew, *Ж.* **31**, 435; *C.* **1899** II, 176). — Farblose Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 79,5—80,5°.

Cyclopentenoxyd $C_5H_8O = CH_2\langle{}^{CH_2.CH}_{CH_2.CH}\rangle O$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-Cyclopentanol(1) mit conc. KOH (Meiser, *B.* **32**, 2052). — Flüssig. Kp: 102°; riecht unangenehm; leichter als Wasser und darin unlöslich. Giebt mit $MgCl_2$ nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag. Wird von Salzsäure leicht in 2-Chlor-Cyclopentanol(1) übergeführt.

5. * Derivate der Alkohole $C_6H_{12}O_2$ (*S. 311*).

Oxim des 3-Methyl-3-Chlorpentanon(4)-ol(5)-Aethyläthers $C_8H_{16}O_2NCl = (C_2H_5)(CH_3)CCl.C(:N.OH).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus gem.-Methyläthylallyläthyläther und NOCl (Ipatjew, *Ж.* **31**, 437; *C.* **1899** II, 176). — Schmelzp.: 67—69°.

6. Oxim des 3-Aethyl-3-Chlorpentanon(4)-ol(5)-Aethyläthers $C_9H_{18}O_2NCl = (C_2H_5)_2CCl.C(:N.OH).CH_2.O.C_2H_5$.

B. Aus gem.-Diäthylallyläthyläther und NOCl (Ipatjew, *Ж.* **31**, 436; *C.* **1899** II, 176). — Prismen. Schmelzp.: 88—89°.

8. Trimethyldehydrohexon $C_8H_{14}O = \begin{matrix}(CH_3)_2C—O—C.CH_3\\ CH_2.CH_2.CH\end{matrix}$.

B. Bei der Destillation von 2-Methylheptanol(2)-on(6) an der Luft, oder einfacher des Einwirkungsproductes von 3 Thln. Schwefelsäure (von 40%) auf 1 Thl. 2-Methylhepten(2)-on(6) (Verley, *Bl.* [3] **17**, 188). — Flüssig. Kp: 129°. D^{14}: 0.883. n_D: 1,470 bei 23°. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in 2-Methylheptanol(2)-on(6) um. Löst sich in verdünnter H_2SO_4 unter Bildung von 2-Methylheptanolon. Verbindet sich sogar mit verdünntem Chlorwasserstoff zu

2-Chlor-2-Methylheptanon(6). Nimmt direct zwei Atome Brom auf. NH_3O erzeugt das Oxim des 2-Methylheptanol(2)-on(6). $KMnO_4$-Lösung oxydirt zu Lävulinsäure.

3. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 311*).

Vor 1. ***Penten(2)-on(4)-ol(2)-Aethyläther*** $C_7H_{12}O_2 = CH_3.C(O.C_2H_5):CH.CO.CH_3$, *s. Spl. zu S. 1016 als Aethyläther des Acetylacetons.*

S. 311, Z. 17 v. o. statt: „Griner, thèse S. 85" lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 389".

4. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

Hexadiindioldimethyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_2(OCH_3).C:C.C:C.CH_2.OCH_3$. *B.* Durch Oxydation der Kupferverbindung des Propargylmethyläthers mit Ferricyankalium (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 284). — Farblose Flüssigkeit. Schmelzp.: —9°. Kp_{12-13}: 104,5—105,5°. D^0: 0,9969. n_D: 1,494.

C. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (*S. 311—315*).

I. *Derivate des Methenylalkohols $CH_4O_3 = CH(OH)_3$ (*S. 311*).

*Orthoameisensäureäther. Sie condensiren sich mit Acetessigester und Verbindungen, welche die Methylengruppe in ähnlicher Bindung enthalten, bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu Aethoxymethylenverbindungen, wie $(C_2H_5.O.CO)(CH_3.CO)C:CH(O.C_2H_5)$, und Methenylderivaten, wie $(C_2H_5.O.CO)(CH_3.CO)C:CH.CH(CO.CH_3)(CO.O.C_2H_5)$ (Claisen, *A.* **297**, 1).

***Orthoameisensäureäthyläther** $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$ (*S. 311*). $Kp_{747,5}$: 145° bis 145,5°. $D^{18,8}$: 0,8971. n_D: 1,39218 bei 18,8° (Brühl, *B.* **30**, 159). Wird von Jodwasserstoffgas in 3 Mol. C_2H_5J und Ameisensäure zerlegt (Lippert, *A.* **276**, 187). Reaction mit Acetamid bei 180°: Wichelhaus, *B.* **3**, 2; Pinner, *Imidoäther*, S. 94 Anm.

***Orthoameisensäurepropyläther** $C_{10}H_{22}O_3 = CH(O.C_3H_7)_3$ (*S. 312*). Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas entstehen 2 Mol. C_3H_7Br (Lippert, *A.* **276**, 179).

*S. 312, Z. 22 v. o. statt: „B. **12**" lies: „B. **14**".*

2. *Derivate des Aethenylalkohols $C_2H_6O_3 = CH_3.C(OH)_3$ (*S. 312*).

Orthojodessigäther $C_8H_{17}O_3J = CH_2J.C(OC_2H_5)_3$. *B.* Neben Jodessigester, Acetylen, Kohlenoxyd und viel Aldehydharz durch Erhitzen (80—100°) einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen mit überschüssigem alkoholischen Kali (2—3 Mol.) (Nef, *A.* **298**, 348). — Farbloses, sehr stechend riechendes, die Augen stark angreifendes Oel. Kp_{14}: 93°. An der Luft sich bräunend.

3. *Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ (*S. 312—315*).

Dimethylglycerinäther $C_5H_{12}O_3 = CH_3O.CH_2.CH(OH).CH_2.OCH_3$. *B.* Aus Epichlorhydrin und methylalkoholischem KOH (Zunino, *R. A. L.* [5] **6** II, 348). — Kp: 169°. D^{21}: 0,915.

***Diäthylglycerinäther** $C_7H_{16}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$ (*S. 313*). *B.* Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KOH (Zunino, *R. A. L.* [5] **6** II, 348). — Flüssig. Kp: 190—191°. D^{21}: 0,920. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 49, 61.

Dipropylglycerinäther $C_9H_{20}O_3 = C_3H_7O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_3H_7$. *B.* Wie der Dimethyläther (Zunino, *R. A. L.* [5] **6** II, 349). — Kp: 215—217°.

***Diisoamylglycerinäther** $C_{13}H_{28}O_3 = C_5H_{11}O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_5H_{11}$ (*S. 313*). *B.* Wie der Dimethyläther (Zunino, *R. A. L.* [5] **6** II, 350). — Kp: 269—270°. D^{21}: 0,912.

***Diallylglycerinäther** $C_9H_{16}O_3 = C_3H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_3H_5$ (*S. 313*). *B.* Wie der Dimethyläther (Zunino, *R. A. L.* [5] **6** II, 349). — Kp: 225—227°. D^{21}: 0,991.

***Glycid, Oxypropylenoxyd** $C_3H_6O_2 = \overbrace{CH_2—CH}^{O}.CH_2.OH$ (*S. 313*). Vereinigt sich mit NH_3 und Aminen zu 1-Amino-, bezw. 1-Alkylaminopropandiolen: $C_2H_3O.CH_2OH + R.NH_2 = R.NH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (L. und Ed. Knorr, *B.* **32**, 751).

* **Aethylglycidäther** $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$ (*S. 314*). *B.* Beim Schütteln von Propargyläthyläther mit einer wässerigen Lösung von unreinem $HgBr_2$ (PERATONER, *G.* **24** II, 37). — D^0: 0,9625. D^{100}: 0,8287 (P.).

Glycerinäther $C_6H_{10}O_3$ = $CH_2.O.CH_2$ / $CH.O.CH$ / $CH_2.O.CH_2$ oder $CH_2.CH.O$ / CH_2 / O / CH_2 / O $CH.CH_2$ (*nicht identisch mit der im Hptw. unter diesem Namen beschriebenen Verbindung*).

B. Nebenproduct bei der Darstellung von Pyridinbasen durch Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat. Entsteht auch bei der Destillation von Glycerin mit Phosphorsäure (STÖHR, *J. pr.* [2] **55**, 78). — Farblose, glänzende Krystalle; dimorph (FOCK); monoklin und triklin. Schmelzp.: 124—125°. Kp: 209°. Sehr leicht löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol; löslich in CS_2; geschmacklos, geruchlos, neutral. Liefert ein rothes Bromadditionsproduct, welches das Brom sehr leicht wieder abgiebt. — *Quecksilberverbindung* $C_6H_{10}O_3.HgCl_2$. Schmelzp.: 223°.

S. 315, Z. 2 v. o. statt: „A. ***104****" lies: „A.* ***101****".*

D. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ bis $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 315*).

1. *Derivate der Alkohole $C_3H_6O_3$ (*S. 315*).

* **Diäthoxyldimethylketon** $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CO.CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 315*). *B.* Bei der Destillation von äthylätherglykolsaurem Kalk im Wasserstoffstrome (GINTL, *M.* **15**, 806).

Orthotrichlorakrylsäureäthylester $C_9H_{15}O_3Cl_3 = CCl_2:CCl.C(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus Hexachlorpropylen und $NaOC_2H_5$-Lösung (FRITSCH, *A.* **297**, 315). — Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{50}: 149°. Kp: 236—237°. $D^{20}{}_4$: 1,2183. $n_D{}^{20}$: 1,4649.

2. Tanacetogendioxyd $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH.C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2\ -O}\rangle C.CH_3$ (mit -O- Brücke).

B. Durch Destillation des bei der Oxydation von Tanacetketon entstehenden 2-Methyl-3-Methylol-Heptanon(6)-ol(3) im Vacuum oder mit Wasserdampf (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 441). — Mentholartig riechendes Oel. Kp_{19}: 72—75°. D^{20}: 0,9775. n_D: 1,4450.

3. Derivate des Oxymethylenacetylacetons $C_6H_8O_3 = CH_3.CO.C(:CH.OH).CO.CH_3$.

Methoxymethylenacetylaceton $C_7H_{10}O_3 = CH_3.CO.C(:CHOCH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton, Methylorthoformiat und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *A.* **297**, 58). — Farbloses Oel, beim Aufbewahren sich röthend. Schmelzp.: 6—7°. Kp_{16}: 140°.

Aethoxymethylenacetylaceton $C_8H_{12}O_3 = CH_3.CO.C(:CH.OC_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen (40 Minuten) von Acetylaceton (100 g), Aethylorthoformiat (148 g) und Essigsäureanhydrid (204 g) (CLAISEN, *A.* **297**, 57). — Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 140—142°. Kp: 256—258°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und sich sehr rasch in Alkohol und Oxymethylenacetylaceton zersetzend. Giebt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte Aminomethylenaceton.

E. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$. (*S. 315—317*).

1. *Derivate des Alkohols $CH_4O_4 = C(OH)_4$ (*S. 315—316*).

* **Orthokohlensäureäthyläther** $C_9H_{20}O_4 = C(OC_2H_5)_4$ (*S. 316*). Kp_{28}: 68°. $D^{18,5}$: 0,9197. n_D: 1,39354 bei 18,5° (BRÜHL, *B.* **30**, 159).

3a. Derivat des Pentaerythrits $C_5H_{12}O_4 = C(CH_2.OH)_4$.

Aethyläther $C_{13}H_{28}O_4 = C(CH_2OC_2H_5)_4$. *B.* Durch mehrtägige Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits bei 125° (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] **56**, 95). — Oel. Kp: 220—225°. $D^0{}_4$: 0,9229. $D^{16}{}_4$: 0,9082. $D^{21}{}_4$: 0,9017. Wird durch HJ in Jodäthyl und Pentaerythrit zerlegt.

7. Tetramethyloxeton $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C—O—C—O—C(CH_3)_2$ (Ring: $CH_2.CH_2$ $CH_2.CH_2$). *B.* Beim Kochen von Tetramethyloxetoncarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ oder deren Anhydrid mit HCl-haltigem Wasser. Beim Erhitzen von Tetramethyloxetoncarbonsäure über ihren Schmelzp. (Ström, *J. pr.* [2] **48**, 216). — Intensiv riechendes Oel. Kp: 178,5°. Löst sich in ca. 500 Thln. kaltem Wasser. In heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung langsam. Wird von Säuren oder Alkalien nicht verändert.

H. Derivate der Alkohole mit sieben Atomen Sauerstoff.

Anhydroenneaheptit $C_9H_{18}O_6$ siehe S. 107.

VI. *Ester (*S. 317—347.*)

A. *Ester der einbasischen Säuren (*S. 321—328*).

I. *Unterchlorigsäureester (*S. 321*).

*Aethylester $C_2H_5.OCl$ (*S. 321.*) Beim Zusammenbringen mit einer wässerigen Cyankaliumlösung entsteht Cyaniminokohlensäureäthyläther; mit KCN, gelöst in wässerigem Alkohol, entsteht daneben Diiminooxaläther (Nef, *A.* **287**, 298).

3. *Ester der salpetrigen Säure (Nitrite) $C_nH_{2n+1}O.NO$ (*S. 321—323*).

Von HCl und besonders von rauchender HBr werden die Nitrite leicht verseift (nicht aber die Nitrocarbüre). Acetylchlorid wirkt nur auf Nitrite ein (Henry, *Bl.* [3] **8**, 954): $C_5H_{11}.O.NO + C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.C_5H_{11} + NOCl$.

3. *Propylester $C_3H_7O_2N$ (*S. 322*).

1) ***Normalpropylester.*** Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214.

2) ***Isopropylester*** (*= „Isonitropropan" von Kisel, Hptw. I, S. 208*). Mit HCl und Aether unter Kühlung entstehen Isonitrosochloraceton und NH_4Cl (Kisel, *Ж.* **27**, 119; *Bl.* [3] **14**, 1286).

4. *Butylester $C_4H_9O_2N$ (*S. 322*).

2) ***Isobutylester.*** Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214.

5. *Pentylester $C_5H_{11}O_2N$ (*S. 322*).

1) ***Isoamylester.*** Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 215. Beim Zersetzen mit alkoholischem HCl entstehen NO, NH_3 und ein bei 195—201° unter 35 mm siedendes Oel $C_{15}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH<^{O.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2}_{CO.O.CH_2.CH(CH_3)_2}$ (?) (Kisel, *Ж.* **28**, 889).

5. *Salpetersäureester (Nitrate) (*S. 324—328*).

Geschwindigkeit der Einwirkung von C_2H_5J auf $AgNO_3$: Chiminello, *G.* **25** II, 410.

a) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 324—325*).

I. *Methylester $CH_3O_3N = CH_3.O.NO_2$ (*S. 324*). *Darst.* In ein auf 12° abgekühltes Gemisch aus 100 ccm Vitriolöl mit 150 ccm Salpetersäure (von 36°) giesst man ein auf 12° abgekühltes, frisch bereitetes Gemisch aus 50 ccm Vitriolöl und 150 ccm Holzgeist (von 98%), so dass die Temperatur unter 15° bleibt, und schüttelt das Ganze mit 100 ccm Vitriolöl. Der abgeschiedene Ester wird nach einigen Minuten abgehoben (Delépine, *Bl.* [3] **13**, 1044).

2. * **Aethylester** $C_2H_5O_3N$ (*S. 324*). Schmelzp.: −112° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564.

2-Brom-2-Nitroäthylester $C_2H_3O_5N_2Br = (NO_2)CHBr.CH_2.NO_3$. *B.* Beim Eintragen kleiner Portionen des Nitrobromäthanols in ein Gemisch von 2 Thln. HNO_3 + 3 Thln. H_2SO_4 (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Flüssig. D^{11}: 2,438.

3. * Propylester $C_3H_7O_3N$.

1* ***Normalpropylester*** (*S. 324*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214.

3-Chlorpropylester, 3-Chlorpropanol(1)-Nitrat $C_3H_6O_3NCl = NO_3.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Chlorpropanol(1) und HNO_3; aus 3-Chlor-1-Brompropan und $AgNO_3$ (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Kp: 173°.

1-Brom-1-Nitropropanol(2)-Nitrat, Bromnitroisopropylester $C_3H_5O_5N_2Br = CH_3.CH(NO_3).CHBr.NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Nitrobromisopropylalkohol (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Farblose, ölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. D^{10}: 2,134.

4. * Ester $C_4H_9O_3N$ (*S. 325*).

2) * ***Isobutylester*** (*S. 325*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

2-Nitrobutanol(1)-Nitrat $C_4H_8O_5N_2 = CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2.NO_3$. *B.* Nitrobutylalkohol wird in kleinen Mengen in ein Gemenge von HNO_3 und H_2SO_4 (2 : 3) eingetragen (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Flüssig. $D^{15,5}$: 1.242.

5. * **Isoamylester** $C_5H_{11}O_3N$ (*S. 325*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

Nitroisoamylnitrat, 3-Nitro-2-Methylbutanol(4)-Nitrat $C_5H_{10}O_5N_2 = NO_3.CH_2.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Nitroisobutylcarbinol und Salpeterschwefelsäure (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — D^{15}: 1,2373.

b) * Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 325*).

Trijodvinylnitrat $C_2O_3NJ_3 = CJ_2:CJ.O(NO_2)$. *B.* Neben CO_2 und Jod aus Dijodacetyliden durch Behandeln mit kalter, rauchender Salpetersäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrajodäthylen (NEF, *A.* **298**, 346). — Gelbe Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 109—110°. Unbeständig.

c) * Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (*S. 325—326*).

I. * Ester des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$ (*S. 325*).

* **Zweifach salpetersaurer Glykolester** $C_2H_4O_6N_2 = NO_2.O.CH_2.CH_2.O.NO_2$ (*S. 325*). *B.* Aus Aethylen und N_2O_5 im Kältegemisch (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Kp: 114° bis 116°. Explodirt beim Destilliren. Reduction ergiebt Acetaldehyd, Aethylendiamin und $CH_2(OH)CH_2NH_2$.

4. Ester des 2,3-Dimethylbutandiols(2,3)

Dinitrat $C_6H_{12}O_6N_2 = (CH_3)_2C(O.NO_2).C(O.NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von N_2O_5 auf Tetramethyläthylen neben $C_6H_{12}N_2O_4$ und $C_6H_{12}N_2O_5$ in wechselnder Menge, je nach der Einwirkungsart. Aus Tetramethyläthylenoxyd und N_2O_5 (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure ergiebt Pinakonhydrat, mit Zinn + HCl Pinakolin und NH_3. Mit Bromwasserstoff entsteht Tetramethyläthylenbromid $C_6H_{12}Br_2$.

cα) Salpetersäureester der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

I. Nitrat des Oxims vom 2-Methylbutanol(2)-on(3) $(CH_3)_2C(ONO_2).C(:N.OH).CH_3$ = *Amylenitrosat, s. Hptw. S. 211 u. Spl. dazu.*

2. Derivate der Alkohole $C_6H_{12}O_2$.

1) ***Nitrat des Oxims vom 2-Methylpentanol(2)-on(3)*** $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(O.NO_2).C(:N.OH).C_2H_5$. *Darst.* Zu einem Gemisch von 3 ccm gem.-Dimethyläthyläthylen und 4,5 ccm Amylnitrit werden unter Kühlung 3 ccm HNO_3 (D 1,385) gefügt (Ipatjew, *Ж.* **31**, 445; *C.* **1899** II, 178. — Schmelzp.: 105°. (Zersetzung). Reducirt Fehling'sche Lösung.

2) ***Nitrat des Oxims vom 3-Methylpentanol(3)-on(2)*** $C_6H_{12}O_4N_2 = (C_2H_5)(CH_3)C(O.NO_2).C(:N.OH).CH_3$. *B.* Aus gem.-Methyläthylmethyläthylen, Amylnitrit und Salpetersäure in Essigsäure (Ipatjew, *Ж.* **31**, 448; *C.* **1899** II, 178). — Schmelzp.: 85° (unter Zersetzung).

3. Nitrat des Oxims vom 3-Aethylpentanol(3)-on(2) $C_7H_{14}O_4N_2 = (C_2H_5)_2C(O.NO_2).C(:N.OH).CH_3$. *B.* Aus gem.-Diäthylmethyläthylen, Amylnitrit und Salpetersäure in Essigsäure (Ipatjew, *Ж.* **31**, 446; *C.* **1899** II, 178). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 80—81° (unter Zersetzung).

d) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (*S. 326—327*).

*Glycerintrinitrat $C_3H_5O_9N_3 = NO_3.CH_2.CH(NO_3).CH_2.NO_3$ (*S. 326*). Siedet nicht bei 185°, verflüchtigt sich aber schon bei 160° unter 15 mm (Lobry, *R.* **14**, 133).

S. 326, Z. 28 v. u. statt „6 Thln. H_2SO_4" lies: „60 Thln. H_2SO_4".

e) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ (*S. 327*).

1. *Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$ (*S. 327*).

*Nitroerythrit $C_4H_6O_{12}N_4 = NO_3.CH_2.CH(NO_3).CH(NO_3).CH_2.NO_3$ (*S. 327*). Verwendung zur Herstellung rauchlosen Pulvers: Rheinisch-Westph. Sprengstoff-Act.-Ges. D.R.P. 81 664; *B.* **28** Ref., 827.

B. *Ester mehrbasischer Säuren (*S. 328—347*).

Vor 1. Ester einer Säure $H_2S_2O_2$ (Thionschweflige Säure?).

1. Methylester $S_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 16 g wasserfreiem $CH_3.ONa$ in die Lösung von 20 g S_2Cl_2 in 250 ccm Ligroïn (Lengfeld, *B.* **28**, 450). — Unangenehm riechendes Oel. Kp_{23}: 41—42°.

2. Aethylester $S_2(OC_2H_5)_2$. Stechend riechendes Oel. Kp_{28}: 71—72° (Lengfeld).

1. *Ester der unterschwefligen Säure (*S. 328—329*).

2. *Aethylunterschweflige Säure $C_2H_6O_3S_2 = C_2H_5S.SO_2.OH$ (*S. 329*). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. C_2H_5Br mit einer warmen, gesättigten Lösung von 1 Mol.-Gew. $Na_2S_2O_3$ bei 35° ({Bunte, *B.* **7**, 646; Otto, Rössing, *B.* **25**, 989;} **26**, 996).

3. Isopropylunterschweflige Säure $C_3H_8O_3S_2 = (CH_3)_2CH.S.SO_3H$. $Na.C_3H_7O_3S_2 + 3H_2O$. *B.* Aus $Na_2S_2O_3$ und $CH_3.CHCl.CH_3$ (Purgotti, *G.* **22** I, 419). Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. Allylunterschweflige Säure $C_3H_6O_3S_2 = CH_2:CH.CH_2.S.SO_3H$. *B.* Das Salz $Na.C_3H_5O_3S_2 + H_2O$ entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung von $Na_2S_2O_3$ mit einer alkoholischen Lösung von Allylchlorid (Purgotti, *G.* **22** I, 417). — Das Salz krystallisirt in Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

7. Aethylenunterschweflige Säure $C_2H_6O_6S_4 = SO_3H.S.CH_2.CH_2.S.SO_3H$. *B.* Das Salz $Na_2.C_2H_4O_6S_4$ entsteht aus $Na_2S_2O_3$ und Aethylenchlorid (Purgotti, *G.* **22** I, 499).

— Krystallisirt in Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Ba.C_2H_4O_6S_4 + 2H_2O$. Tafeln oder lange Nadeln. Schwer löslich.

Oxäthylunterschweflige Säure $C_2H_6O_4S_2 = OH.CH_2.CH_2.S.SO_3H$. $Na.C_2H_5O_4S_2$. *B.* Aus $Na_2S_2O_3$ und $CH_2Cl.CH_2.OH$ (PURGOTTI, *G.* **22** I, 421). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Täfelchen.

2. * Ester der schwefligen Säure (Sulfite) (*S. 329—330*).

I. * Ester des Methylalkohols CH_4O (*S. 329*).

Methylschweflige Säure $CH_4O_3S = CH_3O.SO.OH$. *B.* Beim Einleiten von trockenem SO_2 in die stark gekühlte Lösung von Natrium in ganz absolutem Methylalkohol entsteht das Natriumsalz (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 409). — $CH_3O_3S.Na$. Monokline Täfelchen. Leicht löslich in Methylalkohol; in Wasser unter Zersetzung löslich; kann im verschlossenen Gefäss wochenlang aufbewahrt werden. Ueber das Verhalten des Salzes und die Unterscheidung vom methylsulfonsauren Natrium vgl. äthylschwefligsaures Natrium. — $(CH_3O_3S)_2.Mg$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in die methylalkoholische Lösung des Magnesiummethylats oder methylkohlensauren Magnesiums (SZARVASY, *B.* **30**, 1837). Weisses Pulver. Sehr leicht löslich in Methylalkohol (60 : 100). Wird von Wasser leicht gelöst unter Zerlegung in Magnesiumbisulfit und Methylalkohol.

2. * Ester des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 329—330*).

Das * **Kaliumsalz des Monoäthylesters** $KO.SO.OC_2H_5$ (*S. 329 von Warlitz, A. 143, 75*) *ist* **äthylsulfonsaures Kalium** (*vgl. Rosenheim, Liebknecht, B. 31, 408*).

S. 329, Z. 1 v. u. statt: „Michaelis, Schumann" lies: „Michaelis, Wagner".

Aethylschweflige Säure $C_2H_6O_3S = C_2H_5.O.SO_2.H$? *B.* Beim Einleiten von trockenem SO_2 in die Lösung von Natrium, bezw. Kalium in ganz absolutem Alkohol unter sehr starker Kühlung, entsteht das Natrium-, bezw. Kalium-Salz (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 408). — Ammoniumsalz $NH_4.SO_2.O.C_2H_5$. *B.* In absoluten Alkohol wird erst NH_3, dann SO_2 eingeleitet und die Lösung in trockenen Aether gegossen (DIVERS, OGAWA, *Soc.* **75**, 535). Krystallinisch. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Sehr hygroskopisch. Wird von Wasser zersetzt. — $C_2H_5O_3S.Na$. Glänzende, schuppenartige Blättchen bezw. grosse, rhombische, anscheinend krystallalkoholhaltige Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich rasch unter Abgabe von SO_2. — Kaliumsalz. Sehr feine Blättchen. — Die Salze sind in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen zersetzen sich die Salze, ohne zu schmelzen, unter Entwickelung von Mercaptan und Hinterlassung eines Gemisches von Alkali-Sulfid und -Polythionat; verdünnte Mineralsäuren bewirken starke Entwickelung von SO_2; concentrirte Schwefelsäure löst die Salze, unter Entwickelung von SO_2, ohne Abscheidung von Kohle; Jod- und $KMnO_4$-Lösung werden entfärbt. Beim Erhitzen mit KCN tritt kein Isonitrilgeruch auf (Unterschiede von den Alkylsulfonaten). Beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit C_2H_5J auf 150° erfolgt Umlagerung in äthylsulfonsaures Salz. In wässeriger Lösung zeigen die alkylschwefligsauren Salze fast die gleiche Leitfähigkeit wie das $NaHSO_3$.

* **Diäthylsulfit** $C_4H_{10}O_3S = OS(OC_2H_5)_2$ (*S. 330*). Schwer verseifbar. Bei der Verseifung mit 20%iger Kalilauge durch mehrwöchentliche Einwirkung in der Kälte entsteht äthylsufonsaures Kalium (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 406).

3. * Ester der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ (*S. 330*).

Schwefligsäure-l-Amylester $C_{10}H_{22}O_3S = SO(OC_5H_{11})_2$. Kp_{15}: 127°. $[\alpha]_D = +4{,}03°$. D^{20}_4: 0,9841 (TSCHUGAEFF, *B.* **31**, 1781).

3. * Schwefelsäureester (Sulfate) (*S. 330—336*).

{Die *sauren Schwefelsäureester (Aetherschwefelsäuren)* stellt man durch einfaches Zusammenmischen der *primären Alkohole* mit Vitriolöl dar}. Eine vollständige Ueberführung der Alkohole in die Aetherschwefelsäuren findet nach MERCK (D.R.P. 77 278, *B.* **28** Ref., 31) durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf die Lösung der Alkohole in concentrirter Schwefelsäure statt. Die Reaction zwischen Aethylalkohol und Schwefelsäure ist eine umkehrbare; Geschwindigkeit der Reaction: ZAITSCHEK, *Ph. Ch.* **24**, 1.

Es ist gelungen, auch aus einem *secundären Alkohol* $C_3H_7.CH(C_2H_5).OH$ einen sauren Ester $C_6H_{13}.HSO_4$ (s. u. sub 5a) darzustellen (KRÜGER, *B.* **26**, 1203).

2. *Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 331—333*).

*Aethylschwefelsäure $C_2H_6O_4S = C_2H_5O.SO_2.OH$ (*S. 331—332*). Salze: EPPLER, *Z. Kr.* **30**, 136. *$Ca(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. D^{13}: 1,629. — $Sr.(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Monoklin. D^{20}: 2,032. — *$Ba(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. D^{21}: 2,128.

S. 332, Z. 28 v. u. statt: „$C_2H_5.SO_2.NH_2$" *lies*: „$C_2H_5O.SO_2.NH_2$".

3. *Derivate der Propylalkohole C_3H_8O (*S. 333*).

*Dipropylsulfat $(C_3H_7)_2SO_4$ (*S. 333*). *B.* Bei der Absorption von Trimethylen durch reine Schwefelsäure (der Formel H_2SO_4 entsprechend) (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **4**, 102).

Diisopropylsulfat $C_6H_{14}O_4S = SO_4[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Absorption von Propylen durch Schwefelsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **4**, 104).

4. *Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ (*S. 333*).

2) * ***Isobutylschwefelsäure*** $C_4H_9.HSO_4$ (*S. 333*). Das *Baryumsalz liefert bei der Zersetzung durch Erhitzen auf 130° zu $^2/_3$ Isobutylen und zu $^1/_3$ Pseudobutylen (BIRON, *Ж.* **29**, 697; *C.* **1898 I**, 885).

Diisobutylsulfat $C_8H_{18}O_4S = SO_4[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Absorption von Isobutylen durch H_2SO_4 (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **4**, 105).

5a. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$.

Aethylpropylcarbinolschwefelsäure $C_6H_{14}O_4S = C_3H_7.CH(C_2H_5)O.SO_3H$. *B.* Man vermischt gleiche Theile gekühltes Aethylpropylcarbinol und gekühlte Schwefelsäure mit einander und erwärmt nach einigen Stunden auf 40—50° (KRÜGER, *B.* **26**, 1203). Man verdünnt mit dem mehrfachen Volumen Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — $Ba(C_6H_{13}O_4S)_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Unbeständig.

7. *Cetylschwefelsäure $C_{16}H_{34}O_4S = C_{16}H_{33}.HSO_4$ (*S. 333*). *Darst.*: v. COCHENHAUSEN, *D.* **303**, 284). — $Ba.(C_{16}H_{33}O_4S)_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol, unlöslich in Aceton.

8. Cerylschwefelsäure $C_{27}H_{56}O_4S = C_{27}H_{55}.SO_4H$. *Darst.*: v. COCHENHAUSEN, *D.* **303**, 284. — $Na.C_{27}H_{55}O_4S$. Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol, löslich in Aceton.

b) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 334*).

3. Allylisopropylcarbinolschwefelsäure $C_7H_{14}O_4S = (CH_3)_2CH.CH(C_3H_5)O.SO_3H$. *B.* Durch Eintröpfeln von 10 g Allylisopropylcarbinol (auf —15° abgekühlt) in 50 g H_2SO_4 (D: 1,84) von —15° (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 887). — $Ba(C_7H_{13}O_4S)_2 + 5H_2O$ (im Vacuum). Sehr zerfliessliche Tafeln. Zersetzt sich beim Erwärmen.

4. Allylisobutylcarbinolschwefelsäure $C_8H_{16}O_4S = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_3H_5)O.SO_3H$. *B.* Aus Allylisobutylcarbinol und H_2SO_4 (D: 1,84) bei —15° (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 888). — $Ba(C_8H_{15}O_4S)_2 + 2H_2O$ (im Vacuum). Unbeständige Krystalle.

c) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (*S. 334*).

3. Derivat des 2,2,4-Trimethylpentandiols(1,3) $C_8H_{17}O_2.SO_3H$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung, während 3 Stunden, von Vitriolöl in 30 g gepulvertes 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3) (FRANKE, *M.* **17**, 87). — $Ba(C_8H_{17}O_2.SO_3)_2 + 4H_2O$. Seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 70—80°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder mit Kalilauge, wie auch beim Erhitzen mit Wasser auf 110° entstehen Tetramethyltetramethylenoxyd und Bistetramethyltetramethylenoxyd (s. S. 115).

d) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (*S. 334*).

I. *Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ (*S. 334*).

*Glycerinschwefelsäure $C_3H_8O_6S = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.O.SO_3H$ (*S. 334*). Verwendung zum Schwellen von Häuten: SCHMELZER, ASCHMANN, D.R.P. 86334; *B.* **29** Ref., 476.

4. * Selenigsäureester (*S. 336*).

Aethylselenige Säure $C_2H_6O_3Se = C_2H_5O.SeO_2H$. — Ammoniumsalz $NH_4.SeO_2.O.C_2H_5$. *Darst.* Selendioxyd, gemischt mit dem fünffachen Gewicht Alkohol, wird in der Kälte mit NH_3 behandelt und die Flüssigkeit in Aether gegossen (DIVERS, HADA, *Soc.* **75**, 538). — Fest, krystallinisch. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr hygroskopisch. Wird von Wasser zersetzt.

6. * Phosphorigsäureester (Phosphite) (*S. 336—338*).

Verseifungsgeschwindigkeit: CAVALIER, *C. r.* **127**, 114.

a) * Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 336—338*).

1. * Derivate des Methylalkohols CH_4O (*S. 336—337*).

Chlorid der methylphosphorigen Säure $CH_3O.PCl_2$. *B.* Durch Eintropfenlassen von 1 Thl. $CH_3.OH$ in 1 Thl. PCl_3 und Beendigung der Reaction auf dem Wasserbade (KOWALEWSKY, *Ж.* **29**, 217; *C.* **1897** II, 333). — Farblose, rauchende Flüssigkeit. Kp_{758}: 95—96°. D^0_4: 1,4275. D^{20}_4: 1,3980. D_4 beim Kp: 1,2787. $[n]_D$: 1,47725.

2. * Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 337—338*).

* **Chlorid der äthylphosphorigen Säure** $C_2H_5O.PCl_2$ (*S. 337*). Kp: 117,5°. D^0_4: 1,3083. D^{20}_4: 1,2857. D^{117}_4: 1,1831. $[n]_D$: 1,47176 (KOWALEWSKY, *Ж.* **29**, 220; *C.* **1897** II, 333). $n_D^{24,5}$: 1,46409 (ZECCHINI, *G.* **24** I, 37).

* **Diäthylphosphorige Säure** *$C_4H_{11}O_3P = (C_2H_5O)_2P.OH$ (S. 337) von Thorpe, North (Soc. 57, 634) ist als Phosphorigsäurediäthylester $(C_2H_5O)_2PH:O$ zu formuliren (vgl. Michaelis, Becker, B.* ***30****, 1005).* *B.* Bei 60-stdgem Erhitzen von phosphorigsaurem Blei mit Jodäthyl auf 175° (M., B.). — Kp_{15}: 80—85°. $D^{20,5}$: 1,0555. Das durch Zutropfen des Esters zu unter Aether befindlichem Na erhaltene Na-Salz (weisse, krystallinische Masse) wird von C_2H_5J in Aethylphosphinsäurediäthylester übergeführt.

* **Triäthylester** $C_6H_{15}O_3P = P(OC_2H_5)_3$ (*S. 337*). $n_D^{13,4}$: 1,41074 (ZECCHINI, *G.* **24** I, 37). Liefert beim 12-stdg. Erhitzen mit CH_3J auf 220° Methylphosphinsäure, Jodäthyl und Aethylen, neben geringen Mengen phosphoriger Säure und Phosphorsäure (MICHAELIS, KAEHNE, *B.* **31**, 1053).

S. 338, Z. 20 v. o. statt: „$P(S.C_2H_5)$“ lies: „$P(S.C_2H_5)_3$“.

3. * Derivate der Propylalkohole C_3H_8O (*S. 338*).

Chlorid der propylphosphorigen Säure $C_3H_7O.PCl_2$. Farblose Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Kp_{755}: 144°. D^0_4: 1,2495. D^{20}_4: 1,2278. D^{144}_4: 1,1121. $[n]_D$ bei 20°: 1,46604 (KOWALEWSKY, *Ж.* **29**, 220; *C.* **1897** II, 333).

Diisopropylester der phosphorigen Säure $C_6H_{15}O_3P = P(C_3H_7O)_2OH$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_3 auf Isopropylalkohol (MILOBENDSKI, *Ж.* **30**, 730; *C.* **1899** I, 249). — Leicht bewegliche Flüssigkeit vom $Kp_{6,5}$: 72—73°. Kp_{10}: 76—77°. Kp_{17}: 85—86°. — $Ag.C_6H_{14}O_3P$. Weisse, käsige Masse.

4. * Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ (*S. 338*).

Chlorid der butylphosphorigen Säure $C_4H_9O.PCl_2$. Kp: 157°. D^0_4: 1,1923. D^{20}_4: 1,1657. D^{157}_4: 1,0625. $[n]_D$: 1,46086 (KOWALEWSKY, *Ж.* **29**, 220; *C.* **1897** II, 333).

S. 338, Z. 21 v. u. statt: „$C_{12}H_{27}O_3$“ lies: „$C_{12}H_{27}O_3P$“.

5. * Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ (*S. 338*).

* **Chlorid der isoamylphosphorigen Säure** $C_5H_{11}O.PCl_2$. Kp: 178°. D^0_4: 1,1563. D^{20}_4: 1,1364. D^{178}_4: 1,0144. $[n]_D$: 1,45566 (KOWALEWSKY, *Ж.* **29**, 220; *C.* **1897** II, 333).

b) * Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 338*).

Allylphosphorigsäurechlorid $C_3H_5OCl_2P = CH_2:CH.CH_2.O.PCl_2$. *B.* Entsteht aus Allylalkohol und PCl_5 (neben Allylchlorid) (PODLADTSCHIKOW, *Ж.* **31**, 30; *C.* **1899** I, 1067). — $Kp_{742,5}$: 140,5°. D^0_0: 1,29003. D^{18}_0: 1,2685. Mit Brom entsteht Allylbromid und $POCl_2Br$, mit Chlor Allylchlorid und $POCl_3$.

8. *Phosphorsäureester (Phosphate) (*S. 339—343*).

a) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 339—342*).

1. *Derivate des Methylalkohols CH_4O (*S. 339*). Esterificirungsgeschwindigkeit von Phosphorsäure durch Methylalkohol: Belugou, *Bl.* [3] **21**, 166.

* **Monomethylester** $CH_5O_4P = CH_3O.PO(OH)_2$. *Darst.* Durch Eintragen von P_2O_5 in Methylalkohol, welcher mit trockenem Aether verdünnt ist; Trennung von der Dimethylphosphorsäure durch das Ba-Salz (Cavalier, *Bl.* [3] **19**, 883). — Neutralisationswärme: Cavalier, *C. r.* **126** I, 1142; *Bl.* [3] **19**, 958. — $PO_4(CH_3)(NH_4)H$, schmilzt unterhalb 100° unter Verlust von NH_3. — $PO_4(CH_3)NaH$, leicht lösliche, zerfliessliche Krystalle. — $PO_4(CH_3)KH$, harte, nicht zerfliessliche Krystalle. — $[PO_4(CH_3)H]_2Ca$, ziemlich löslich in Wasser. — $[PO_4(CH_3)H]_2Sr + H_2O$. — $[PO_4(CH_3)H]_2Ba + H_2O$. 100 g wässerige Lösung enthalten bei 15°: 23,1 g, bei 85°: 28,6 g. — $PO_4(CH_3)Ba + H_2O$. 100 g Wasser enthalten bei 15°: 1,83 g, bei 70°: 0,62 g.

* **Dimethylester** $C_2H_7O_4P = (CH_3O)_2PO.OH$ (*S. 339*). *B.* Aus P_2O_5 und Methylalkohol (Cavalier, *C. r.* **126**, 1214). — Neutralisationswärme: C., *C. r.* **126**, 1214; *Bl.* [3] **19**, 959. — Salze: Cavalier, *Bl.* [3] **19**, 886. Baryumsalz, sehr leicht löslich in Wasser und schlecht krystallisirbar. — $[PO_4(CH_3)_2]_2Pb$, feine Nadeln. Schmelzp.: 155°. Leichter löslich in warmem als in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 225° in Phosphorsäuretrimethylester und methylphosphorsaures Blei.

* **Trimethylester** $C_3H_9O_4P = PO(OCH_3)_3$ (*S. 339*). Kp_{24}: 85°. Kp_{36}: 97°. Kp_{60}: 110°. Kp_{762}: 192°. D^0: 1,2365. D^{15}: 1,2195 (Cavalier, *Bl.* [3] **19**, 887).

2. *Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 340—341*).

* **Monoäthylester** $C_2H_7O_4P = C_2H_5O.PO(OH)_2$ (*S. 340*). Neutralisationswärme: Cavalier, *Bl.* [3] **11**, 815; **19**, 958; *C. r.* **126** I, 1142; Belugou, *C. r.* **126**, 1151. Salze: Cavalier, *Bl.* [3] **11**, 815.

* **Diäthylester** $C_4H_{11}O_4P = PO(OC_2H_5)_2.OH$ (*S. 340*). *B.* Aus P_2O_5 mit Alkohol (Cavalier, *C. r.* **126**, 1214). — Neutralisationswärme: Cavalier, *C. r.* **126**, 1214; *Bl.* [3] **19**, 959).

* **Triäthylester** $C_6H_{15}O_4P = PO(OC_2H_5)_3$ (*S. 340*). Kp_{30}: 116°. Bildungswärme: — 9,4 Cal. (Cavalier, *Bl.* [3] **15**, 933). $n_D^{17,1}$: 1,40674 (Zecchini, *G.* **24**, [1] 37).

3a. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

Tris-Trichlorbutylphosphat $C_{12}H_{18}O_4Cl_9P = PO(O.CH_2.CCl_2.CHCl.CH_3)_3$. *B.* Aus Trichlorbutylalkohol und PCl_5 (Norton, Noyes, *Am.* **10**, 430). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,3—85,4°.

S. 342, Z. 4 v. o. statt: „Monoäthylester" lies: „Monoisoamylester".

aα) Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Derivate des Allylalkohols

Allylphosphorsäure $C_3H_7O_4P = CH_2:CH.CH_2.O.PO.(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von P_2O_5 in eine abgekühlte Lösung von 1 Vol. Allylalkohol in 1 Vol. absoluten Aether (Cavalier, *Bl.* [3] **13**, 885). Man verjagt nach 24 Stunden den Aether, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt die wässerige Lösung mit $BaCO_3$, dann mit Aetzbaryt. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirt das Salz der Allylphosphorsäure. — Syrup. — Neutralisationswärme: Cavalier, *C. r.* **126** I, 1142; *Bl.* [3] **19**, 958. — Salze: $NH_4.C_3H_6O_4P$. Tafeln. Schmelzp.: 93°. — $(NH_4)_2C_3H_5O_4P$. Zerfliessliche Krystalle. Schmelzpunkt gegen 75°. — $Na.C_3H_6O_4P$. — $Na_2.C_3H_5O_4P$ (im Vacuum getrocknet). Sehr zerfliesslich. — $K.C_3H_6O_4P$. Sehr zerfliesslich. — $Ca.C_3H_5O_4P + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.(C_3H_6O_4P)_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. — $Ba.C_3H_5O_4P + 5H_2O$. Grosse Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 10 Thle. und bei 80° 2 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag_2.C_3H_5O_4P$. Niederschlag, kleine glänzende Krystalle.

Diallylphosphorsäure $C_6H_{11}O_4P = PO(OC_3H_5)_2.OH$. *B.* Aus rohem Triallylphosphat — bereitet aus Ag_3PO_4 und C_3H_5J — durch Kochen mit der theoretischen Menge Barythydrat (Cavalier, *C. r.* **124**, 92). — Neutralisationswärme: Cavalier, *C. r.* **126**, 1214; *Bl.* [3] **19**, 959. Die wässerige Lösung erleidet beim Erwärmen Verseifung. — Na-Salz und K-Salz sind zerfliesslich, schwer krystallisirbar. Ca-, Ba-, Pb- und Ag-Salz

sind krystallinisch, leicht löslich in warmem Wasser. Ag-Salz und Pb-Salz (Schmelzp.: 151°) zersetzen sich beim Erhitzen auf 200° in Triallylphosphat und monoallylphosphorsaures Pb, bezw. Ag.

b) * Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (*S. 342—343*).

* Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ (*S. 342—343*).

* **Glycerinphosphorsäure** $C_3H_9O_6P = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.O.PO(OH)_2$ (*S. 342*). *Darst.* Man erhitzt 3 kg Phosphorsäure (von 60%) mit 3,6 kg Glycerin (von 28°) 6 Tage lang auf 105° (Portes, Prunier, *Bl.* [3] **13**, 96). — Die freie Säure lässt sich nicht aus ihrem Ba- oder K-Salze durch Einwirkung einer Mineralsäure gewinnen; es findet dabei Abspaltung von Phosphorsäure statt (Adrian, Trillat, *C.* **1898** I, 907; *Bl.* [3] **19**, 266). — Neutralisationswärme: Imbert, Belugou, *C. r.* **125**, 1041. — Bei der Neutralisation mit Alkali verhält sich die Glycerinphosphorsäure gegen Helianthin wie eine einbasische, gegen Phenolphtaleïn wie eine zweibasische Säure (Imbert, Astruc, *C. r.* **125**, 1039). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 88° wird Glycerinphosphorsäure ebenso schnell zersetzt wie Methyl- und Allyl-Phosphorsäure (Cavalier, Pouget, *Bl.* [3] **21**, 364). — $Ca.C_3H_7O_6P + 2H_2O$. Blättchen. Löslich in 15 Thln. kaltem Wasser, fast unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol (P., Pr.). Fällt beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung in mikroskopischen Nädelchen aus, die an der Luft allmählich in den amorphen Zustand übergehen. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 16°: 7,9, bei 36°: 4,4, bei 51°: 2,3, bei 77°: 1,3, bei 86°: 1,25 und bei 100°: 1,15 Thle. des Ca-Salzes (C., P.). Die gesättigte Lösung lässt demnach beim Erhitzen das Salz wieder ausfallen (Methode zur Reinigung des Handelsproductes von Glycerin und H_3PO_4). Kochen der wässerigen Lösung zersetzt das Salz nicht (Adrian, Trillat, *C.* **1898** I, 131, 214). Ueber Bestimmung des Gehaltes an P_2O_5 vgl.: Astruc, *C.* **1898** I, 519. — $Ba.(C_3H_8O_6P)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, zersetzt sich durch Kochen mit Wasser (Adrian, Trillat, *C. r.* **126**, 1215). — $Zn.(C_3H_8O_6P)_2$ (A., Tr.).

Diglycerinphosphorsäure $C_6H_{15}O_8P = PO[O.C_3H_5(OH)_2]_2.OH$. *B.* Bei lange fortgesetztem Erhitzen von Phosphorsäure mit Glycerin (Adrian, Trillat, *C.* **1898** I, 907; *Bl.* [3] **19**, 269). — Gegen Helianthin neutral reagirende Verbindung, die beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure liefert. Alkalicarbonate spalten in der Kälte langsam die letztere Säure ab.

* **Lecithin** $C_3H_5{<}^{(C_nH_{2n-1}O_2)_2}_{O.PO(OH).O.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH}$ (*S. 342*). *V.* Im Nervenmark (Kossel, Freitag, *H.* **17**, 433). Im Gehirn (Zuelzer, *H.* **27**, 259). In Renalstrumen von Grawitz zu 3,4735% (Gatti, *C.* **1897** II, 1031). Lecithingehalt von Pflanzensamen: Schulze, *L. V. St.* **49**, 203. Abnahme des Lecithingehalts beim Wachsthum von Lupinen unter Verdunkelung: Stoklasa, *H.* **25**, 398. — An den Blättern der immergrünen Thea chinensis wurde festgestellt, dass Lecithin ein Reservestoff ist, welcher im Frühjahr verbraucht wird. Die Abnahme in den alten und Zunahme in den neuen Blättern geht parallel der des Fettes (Hanai, *C.* **1897** I, 934). — *Darst.* aus Eigelb: Zuelzer, *H.* **27**, 265.

Zur quantitativen Bestimmung vgl.: Schulze, *L. V. St.* **49**, 204; Noll, **27**, 372.

* **Protagon** (*S. 343*). Beim Schmelzen von Protagon mit Kali entsteht K_2SO_4, aber kein K_2S. Beim Erwärmen mit Baryt, gelöst in Holzgeist, entstehen Cerebroside, NH_3 u. a. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 werden Zuckerarten abgeschieden (Kossel, Freitag, *H.* **17**, 435).

II. * Borsäureester (Borate) (*S. 344—345*).

a) * Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 344—345*).

2. * Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 344*).

* **Triäthylester** $C_6H_{15}O_3B = B(OC_2H_5)_3$ (*S. 344*). *B.* B_2O_3 wird mit absolutem Alkohol 24 Stunden lang im Autoclaven auf 120° erhitzt (Capaux, *C. r.* **127**, 719). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 119,5°. D^0: 0,887 (C.). D^0_4: 0,88633 (Ghira, *G.* **23** II, 9). n_D: 1,38076 (G., *G.* **23** I, 456). — Bei Einwirkung von Chlor entsteht eine complexe Verbindung, welche beim Verseifen Trichloräther, $CHCl_2.CHCl.O.C_2H_5$, giebt. — $BO_3(C_2H_5)_3 + C_2H_5.ONa$. Weisse, krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser, unter Zersetzung; kann auf 200° ohne Abspaltung von Borsäuretriäthylester erhitzt werden.

4. *Derivate der Alkohole $C_4H_{10}O$ (*S. 344*).

* **Triisobutylester** $C_{12}H_{27}O_3B = B(O.C_4H_9)_3$ (*S. 344*). $D^{7,8}{}_4$: 0,85637. n_D: 1,40841 (GHIRA, *G.* **23** I, 456). $D^0{}_4$: 0,86437 (G., *G.* **23** II, 9).

5. *Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ (*S. 345*).

* **Triisoamylester** $C_{15}H_{33}O_3B = B(OC_5H_{11})_3$ (*S. 345*). n_D: 1,42083 (GHIRA, *G.* **23** I, 456). $D^0{}_4$: 0,87112 (G., *G.* **23** II, 9).

b) *Derivat der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 345*).

* **Triallylborat** $C_9H_{15}O_3B = B(OC_3H_5)_3$ (*S. 345*). $Kp_{758,3}$: 177,3—179,3° (corr.). $D^{8,3}{}_4$: 0,93392. n_D: 1,43327 (GHIRA, *G.* **23** I, 456). $D^0{}_4$: 0,94209 (GH., *G.* **23** II, 9).

12. *Kieselsäureester (Silikate) (*S. 345—347*).

Trockenes $AlCl_3$ zerlegt die Kieselsäureester in Alkylchloride, Aether u. s. w. (STOKES, *Am.* **14**, 438): $SiCl(OC_2H_5)_3 = C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O + SiO_2$. $6Si(OC_2H_5)_4 + 2AlCl_3 = 6C_2H_5Cl + 9(C_2H_5)_2O + Al_2O_3 + 6SiO_2$.

1. *Derivate des Methylalkohols CH_4O (*S. 346*).

* **Tetramethylester** $C_4H_{12}O_4Si = Si(OCH_3)_4$ (*S. 346*). $D^{22}{}_4$: 1,028037. n_D: 1,36773 (ABATI, *G.* **27** II, 452).

S. 346, Z. 13 v. u. statt: „1,241" lies: „1,291".

3. *Derivate der Propylalkohole C_3H_8O (*S. 346*).

* **Tetrapropylsilikat** $C_{12}H_{28}O_4Si = Si(OC_3H_7)_4$ (*S. 346*). $D^{22,7}{}_4$: 0,9153. n_D: 1,40159 (ABATI, *G.* **27** II, 452).

Hexapropyldisilikat $C_{18}H_{42}O_7Si_2 = Si_2O(OC_3H_7)_6$. Kp_{20}: 195°. $D^{22,6}$: 0,97694. n_D: 1,40759 (ABATI, *G.* **27** II, 452).

VII. *Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole (*S. 347—382*).

A. *Mercaptane (Thioalkohole, Thiole) (*S. 347—354*).

Sulfonsäuren $R.S.SO_3H$ der Mercaptane: s. *Ester der unterschwefligen Säure, Hptw. I, 329 u. Spl. dazu.*

I. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 348—350*).

1. *Methanthiol $CH_4S = CH_3.SH$ (*S. 348*). *V.* Im menschlichen Harne nach dem Genuss von Spargel (NENCKI, *J. Th.* **1891**, 193). — *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Proteïnkörpern (Eiweiss, Gluten) mit Kali (SIEBERT, SCHUBENKO, *J. Th.* **1892**, 8).

* **Perchlormethylmercaptan** $CCl_4S = CCl_3.SCl$ (*S. 348*). *Darst.* Man leitet 3 Mol.-Gew. Chlor in 1 Mol.-Gew. mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff ein und trennt vom SCl_2 durch fractionirte Destillation im Vacuum (KLASON, D.R.P. 83124, *B.* **28** Ref., 942). — $D^{11}{}_4$: 1,71785. n_D: 1,54835 (CARRARA, *G.* **23** II, 16).

2. *Aethanthiol $C_2H_6S = C_2H_5.SH$ (*S. 348—349*).

Verbindungen. * $Hg(C_2H_5S)_2$. Wird durch Salpetersäure nicht (wie CLAESSON angiebt) in ein basisches Salz der Aethylsulfonsäure, sondern in das Nitrat $Hg(SC_2H_5).NO_3$ übergeführt (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **17**, 26). Giebt durch Einwirkung von C_2H_5J die Verbindung $HgJ_2.JS(C_2H_5)_3$ (vgl. Hptw. S. 358) neben geringen Mengen einer Verbindung $HgJ_4(C_2H_5)_4S_2$ (H., R., *Z. a. Ch.* **14**, 295). — $C_2H_5S.HgBr$. Farblose Täfelchen; sintert bei 202—203°. Giebt bei Behandlung mit NH_3 die amorphe Verbindung $[Hg(S.C_2H_5)Br]_2$.

NH_3 (H., R., *Z. a. Ch.* **17**, 26). — $C_2H_5S.HgJ$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von Quecksilbermercaptid und viel Jodäthyl (H., R.) Weissgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr beständig gegen Wasser und Alkohol. — $C_2H_5S.Hg.NO_3$. *B.* Durch Einwirkung nitroser Dämpfe auf eine alkoholische Lösung von Quecksilbermercaptid; aus $HgNO_3$ und Quecksilbermercaptid; bei der Oxydation von Quecksilbermercaptid mit concentrirter HNO_3 (H., R.). Pulvriger, weisser, unlöslicher Niederschlag. Wird von rauchender HNO_3 zu Aethylsulfonsäure oxydirt. Giebt bei der Behandlung mit NH_3 unter absolutem Alkohol die Verbindung $[Hg(S.C_2H_5).NO_3]NH_3$ (glänzende Plättchen). — $C_2H_5S.Fe(NO_2)$. *B.* Bei 8-stdg. Einleiten von NO in ein Gemisch aus 150 g Eisenvitriol (gelöst in wenig Wasser), 60 g Kalilauge und 25 g Mercaptan (Hofmann, Wiede, *Z. a. Ch.* **9**, 300). Grosse, glänzend schwarze, dicke Platten (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und CCl_4. — Die Mercaptide der Platiinmetalle Pt, Jr, Pd entstehen unter lebhafter Wärmeentwickelung und Salzsäureentbindung, wenn $PtCl_2$, $PtCl_6H_2$, Jr_2Cl_6, $PdCl_2$ mit Mercaptanen ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht werden (H., R., *Z. a. Ch.* **14**, 293). — $Pt(S.C_2H_5)_4$ entsteht als orangefarbiger Niederschlag aus $PtCl_6H_2$ und C_2H_5SH in alkoholischer Lösung, geht im Vacuum bei 100° schnell in gelbes Platomerkaptid über (H., R.). — $Jr(SC_2H_5)_2$. Orangeroth (H., R.). — $Pd(SC_2H_5)_2$ hellgelb (H., R.).

6. * Amylmercaptane $C_5H_{12}S=C_5H_{11}.SH$ (*S. 350*).

2) ***Optisch actives Amylmerkaptan*** (aus Amylalkohol von $[\alpha]_D$: $-4{,}34°$). Kp: 118—119,5°. D^{18}_0: 0,8406. $[\alpha]_D$: $+2{,}20°$ (Brjuchonenko, *J. pr.* [2] **59**, 46, 596).

3. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (Thioglykole, Dithiole) (*S. 350—353*).

1. * Dithiomethylenglykol $CH_4S_2=CH_2(SH)_2$ (*S. 351*).

***Diäthyläther** $C_5H_{12}S_2 = CH_2(S.C_2H_5)_2$ (*S. 351*). *B.* Durch Condensation von Mercaptan und Formaldehyd mittels Salzsäure (Bayer u. Co., D.R.P. 97 207; *C.* **1898** II, 524). — Verbindung mit Aethyljodid und Jodoform $C_{11}H_{24}J_8S_2 = CH_2\left[S{<}^{(C_2H_5)_2.CHJ_3}_{J}\right]_2$. Schmelzp.: 125° (B. u. Co.).

***Diäthylsulfonmethan** $C_5H_{12}O_4S_2 = CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 351*). Bei der Einwirkung von Jod auf das Dikaliumsalz entsteht Diäthylsulfondijodmethan (Bischoff, Schrötter, *B.* **30**, 487).

***Diäthylsulfondijodmethan** $C_5H_{10}O_4J_2S_2 = CJ_2(SO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 351*). *B.* {...... (Fromm, *A.* **253**, 161);} vgl. Bischoff, Schrötter, *B.* **30**, 487). — Verwandelt bei der Einwirkung auf Natriummalonester denselben in Dicarbintetracarbonsäureäthylester, indem es selbst in Diäthylsulfonmethan übergeht.

2. * Thioäthylenglykole (*S. 351—353*).

Methylsulfonäthanol, Methyloxäthylsulfon $C_3H_8O_3S = CH_3.SO_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure $CH_2(OH).CH_2.SO_2.CH_2.SO_2H$ beim Erhitzen für sich auf 100° oder beim Kochen mit überschüssigem Baryt (Baumann, Walter, *B.* **26**, 1130). — Krystallmasse. Schmelzp.: 20,5°. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu Methylsulfonessigsäure $CH_3.SO_2.CH_2.COOH$ oxydirt.

Methylsulfonäthylenschwefelsäure $C_3H_8O_6S_2 = CH_3.SO_2.CH_2.CH_2.O.SO_3H$. *B.* Durch Mischen von 1 Thl. Methyloxäthylsulfon mit 4 Thln. Vitriolöl unter Kühlung (Walter, *B.* **27**, 3048). Man läst 24 Stunden stehen. — $Ba.(C_3H_7O_6S_2)_2 + H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Methyloxäthylsulfon und $BaSO_4$. Mit NH_3 entstehen $BaSO_4$, primäres und secundäres Methylsulfonäthylamin.

Diäthylenoxydsulfon $C_4H_8O_3S = O{<}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}SO_2$. *B.* Entsteht neben anderen Producten beim Kochen von Diäthylendisulfon mit Barytwasser (Baumann, Walter, *B.* **26**, 1138). — Prismen (aus Alkohol). Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 130°. Destilirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$, schwer in Aether.

*S. 352, Z. 3 v. o. statt: „B. **29**" lies: „B. **19**".*
S. 352, Z. 21 v. o. statt: „$C_6H_{10}S_2$" lies: „$C_4H_{10}S_2$".
S. 353, Z. 4 v. o. statt: „Aethylsulfuron" lies: „Aethylsulfuran".
S. 353, Z. 21 v. o. statt: „Siedep.: 162°" lies: Siedep.: 152°".

4. * Thioglykole $C_3H_8S_2$ (*S. 353*).

a) * ***Trimethylenmercaptan*** $CH_2(CH_2.SH)_2$ (*S. 353*). *Darst.* Durch Eintragen von Trimethylenbromid in kleinen Portionen in eine alkoholische KSH-Lösung (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1369). — Kp: 169—170°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Vereinigt sich in Gegenwart von HCl-Gas mit Aldehyden und Ketonen zu cyclischen Mercaptalen und Mercaptolen (Derivaten des Tetramethylen-1,3-Disulfids). — $C_3H_6S_2Pb$. Citronengelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1375, 1380).

Dimethyläther $C_5H_{12}S_2 = CH_2(CH_2.S.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Mercaptan, Jodmethyl und Natriumäthylat (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1372). — Oel von sulfidartigem Geruch.

Trimethylendimethylsulfon $C_5H_{12}O_4S_2 = CH_2(CH_2.SO_2.CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des Trimethylenmercaptandimethyläthers mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1372). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Wird beim Erhitzen mit Alkali nicht verseift.

* **Trimethylendiäthylsulfon** $C_7H_{16}O_4S_2 = CH_2(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 353*). Schmelzp.: 184°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1373).

Pentamethylen-1,4-Disulfon $C_5H_{10}O_4S_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.SO_2.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.SO_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem öligen Disulfid, welches in geringer Menge aus Trimethylenmercaptan und Aethylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht, durch Oxydation mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1389). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 282°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; wird von heissem KOH zersetzt.

Hexamethylen-1,5-Disulfon $C_6H_{12}O_4S_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.SO_2.CH_2\\ CH_2.SO_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Durch Oxydation des öligen Disulfids, welches aus Trimethylenmercaptannatrium und Trimethylenbromid in geringer Menge entsteht, mittels $KMnO_4$ und Schwefelsäure, neben amorphen Producte (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1390). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 258—259°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether, $CHCl_3$ undBenzol. Wird von heissen Alkalien gespalten.

5. * Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (*S. 353—354*).

Epihydrindimethylsulfinjodid $C_5H_{11}OJS = \overbrace{CH_2—CH}^{O}.CH_2.S(CH_3)_2J$. *B.* Man erhitzt Epithiocyanhydrin mit der dreifachen Menge Jodmethyl 6 Stunden auf 100° (Engle, *Am. Soc.* **20**, 677). — Farblose, monokline Platten aus Wasser. Zersetzt sich bei 195°, ohne zu schmelzen.

B. * Sulfide (*S. 354—367*).

Die *Sulfide* riechen in unreinem Zustande widerlich, verlieren jedoch nach dem Erhitzen mit Kupferpulver auf 300° ihren schlechten Geruch (Finckh, *B.* **27**, 1239).

Quaternäre Schwefelbasen und deren Salze reagiren mit Jodoform derart, dass sich ein Mol. Jodoform an ein quaternäres Schwefelatom anlagert; die Additionsproducte sind hell- bis dunkelgelbe, gut krystallisirende Verbindungen, die durch heisses Wasser, Säuren und Alkalien allmählich in ihre Componenten zerlegt werden (Bayer & Co., D.R.P. 97207; *C.* **1898** II, 524). — Geschwindigkeit der Bildung der Sulfinjodide: Carrara, *G.* **24** II, 68.

I. * Sulfide $C_nH_{2n+2}S = (C_nH_{2n+1})_2S$ (*S. 354—363*).

1. * Methanthiomethan, Methylsulfid $C_2H_6S = (CH_3)_2S$ (*S. 354—355*). *B.* {Aus K_2S und CH_3Cl (Regnault, *A.* **34**, 26).} Zur völligen Reinigung erhitzt man das Methylsulfid mit Kupferpulver auf 220—300° (Finckh, *B.* **27**, 1239). — Aetherisch und zugleich nach Meerettig riechendes Oel. Kp: 37,5—38° (F.). D^0_4: 0,87022. Ausdehnung = $1 + 0{,}00132607.t + 0{,}0_5 21302146.t^2 + 0{,}0_7 232968.t^3$ (Thorpe, Jones, *Soc.* **63**, 287). Molekulare Siedepunktserhöhung: 18,5° (Werner, *Z. a. Ch.* **15**, 24). — Beim Erhitzen mit Jod auf 120° entsteht $S(CH_3)_3J$.

Additionsverbindungen: $(CuCl)_2 + S(CH_3)_2$. Farblose Tafeln, sehr unbeständig (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 13). — $CdJ_2 + (CH_3)_2S$ (W.). — $2S(CH_3)_2 + SnCl_4$. Weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 101). — $2S(CH_3)_2 + SnBr_4$. Intensiv gelbe Masse. Schmelzp.: 85—87° (W.).

Palladomethylsulfinsalze (ARDELL, *Z. a. Ch.* **14**, 143). $[S(CH_3)_2]_2.PdCl_2$. Gelbrothe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 130°. — $[S(CH_3)_2]_2.PdBr_2$. Schmelzp.: 125°. — $[S(CH_3)_2]_2.PdJ_2$. Schwarzroth. — $[S(CH_3)_2]_2.Pd(NO_2)_2$. Schmelzp.: 45°.

* **Dimethylsulfon** $C_2H_6O_2S = (CH_3)_2SO_2$ (*S. 355*). *B.* Beim Erhitzen von Methylsulfonessigsäure (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1131).

* **Trimethylsulfinverbindungen** $(CH_3)_3S.R$ (*S. 355—356*). * Jodid $(CH_3)_3S.J$. *B.* Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Jod auf 120° (CARRARA, *G.* **22** I, 408). — Leitfähigkeit der Lösung in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207.

Doppelsalze: $2(CH_3)_3SCl.HgCl_2$, grosse Prismen. Schmelzp.: 202—203° (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2284, 2294). — $(CH_3)_3SCl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 193° (unter Zersetzung) (STR.). — $(CH_3)_3SCl.2HgCl_2$, Nadeln. Schmelzp.: 128° (STR.). — $(CH_3)_3SCl.6HgCl_2$, Krystallpulver. Schmelzp.: 174° (STR.). — * $(CH_3)_3SJ.HgJ_2$. *B.* Aus HgS und CH_3J durch Erhitzen im Rohr auf 70° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **14**, 293). Schmelzp.: 160°

Jodoform-Trimethylsulfinjodid $(CH_3)_3SJ.CHJ_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Trimethylsulfinjodid und Jodoform (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* **1898** II, 524). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 162°.

* **Perchlormethyltrisulfid** $C_2Cl_6S_3 = (CCl_3)_2S_3$ (*S. 356*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Siehe Hptw. Bd. I, S. 889.*

* **Perbrommethyltrisulfid** $C_2Br_6S_3 = (CBr_3)_2S_3$ (*S. 356*). Jodmethyl-Jodoform-Verbindung: Schmelzp.: 120° (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* **1898** II, 524).

2. * Aethanthioäthan, Aethylsulfid $C_4H_{10}S = (C_2H_5)_2S$ (*S. 357—360*).

V. Im Hundeharn (ABEL, *H.* **20**, 253). — *B.* Zur völligen Reinigung erhitzt man das Aethylsulfid mit Kupferpulver auf 260—280° (FINCKH, *B.* **27**, 1239). — Aetherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Specifisches Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Molekulare Siedepunktserhöhung: 32,3° (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 27).

Additionsverbindungen: * $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$. Schmelzp.: 119° (ABEL, *H.* **20**, 268). — * $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$. Sehr unbeständig (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 14). — $[S(C_2H_5)_2]_2.SnCl_4$, zerfliesslich. Schmelzp.: 101—102° (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 101). — $[S(C_2H_5)_2]_2.SnBr_4$. Schmelzp.: 84° (W.).

Palladoäthylsulfinsalze: ARDELL, *Z. a. Ch.* **14**, 143. $[S(C_2H_5)_2]_2.PdCl_2$. Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Lange, gelbrothe, glänzende, monokline Prismen (aus $CHCl_3$ und Alkohol). Schmelzp.: 78°. — $S(C_2H_5)_2.PdCl_2$. — $[S(C_2H_5)_2]_2.PdBr_2$. Schmelzp.: 98°. — $[S(C_2H_5)_2]_2.PdJ_2$. Tiefroth. Schmelzp.: 110°. — $[S(C_2H_5)_2]_2.Pd(NO_2)_2$. Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 145°.

* Platosäthylsulfinsalze (*S. 357*) — * α-Chlorid $2[(C_2H_5)_2S].PtCl_2$. *B.* Wird neben dem β-Derivat durch Schütteln von 2 Mol.-Gew. Aethylsulfid mit 1 Mol.-Gew. Kaliumplatinchlorür erhalten. Man behandelt das getrocknete Rohproduct mit einem Gemisch aus 1 Thl. Aldehyd und 1 Thl. Alkohol bei geringer Wärme, wobei das α-Derivat nahezu rein zurückbleibt (KLASON, *B.* **28**, 1493). Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS, *B.* **28**, 1495. Geht bei 108°, in Lösung schon bei über 60°, in die β-Verbindung über. Wird durch alkoholische $AgNO_3$-Lösung nur langsam zersetzt (Unterschied von der β-Verbindung). Mit Thiophenol entsteht Aethylsulfidplatothiophenyl $(C_2H_5)_2S.Pt(S.C_6H_5)_2$. Mit Aethylmercaptan (+ $CHCl_3$) entsteht Aethylsulfidplatothioäthylchlorür. Mit NH_3 in Chloroformlösung entsteht das Salz $Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2SCl_2 + H_2O$. (Nadeln. Leicht löslich in Wasser.) — * β-Chlorid $2[(C_2H_5)_2S].PtCl_2$. *B.* Man verdunstet die von der α-Verbindung (s. d.) abfiltrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und löst den Rückstand in 1 Mol.-Gew. $(C_2H_5)_2S$ und Wasser (von 80°). Bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich die β-Verbindung aus (KLASON, *B.* **28**, 1494). Schmelzp.: 108°. Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS, *B.* **28**, 1495. Wird durch alkoholische $AgNO_3$-Lösung sofort zersetzt (Unterschied von der α-Verbindung). Mit Thiophenol und Aethylmerkaptan reagirt es wie die α-Verbindung. Mit NH_3 in Chloroformlösung entsteht ein Salz $Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2SCl_2 + H_2O$, welches verschieden ist von dem gleich zusammengesetzten Salz aus dem α-Chlorid. — * α- und β-Bromid $2[(C_2H_5)_2S].PtBr_2$ (*Z. 32 v. u.*). *B.* Aus α- und β-Chlorid und KBr (KL.). Schmelzp.: 124° (KL.). Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS. — * $2[(C_2H_5)_2S].PtJ_2$ (*Z. 30 v. u.*) *B.* Aus Platomercaptid und C_2H_5J durch Erhitzen im Rohr auf 70—80° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **14**, 293).

S. 357, Z. 30 v. u. statt: „$2S(C_2H_5)_2S.PtJ_2$“ lies: „$2(C_2H_5)_2S.PtJ_2$“.

Aethylsulfidplatothioäthylchlorür $(C_2H_5)_2S.PtSC_2H_5Cl$. *B.* Aus *α*- oder *β*-Chlorid $2[(C_2H_5)_2S].PtCl_2$, gelöst in $CHCl_3$, und Aethylmercaptan (KLASON, *B.* **28**, 1498). — Strohgelbe, trimetrische (HAMBUG, *B.* **28**, 1499) Krystalle (aus Aldehyd und Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer in kaltem Alkohol. Mit Brom (+ $CHCl_3$) entsteht Aethylsulfidbromoplatothioäthylchlorid. Mit NH_3 (+ $CHCl_3$) entsteht Ammoniakplatothioäthylaminchlorür.

Aethylsulfidbromoplatothioäthylchlorid $(C_2H_5)_2SBr_2.PtSC_2H_5Cl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Aethylsulfidplatothioäthylchlorür, gelöst in $CHCl_3$, und 2 At.-Gew. Brom (KLASON, *B.* **28**, 1498). — Rothes Krystallpulver. Fast unlöslich in $CHCl_3$.

Ammoniakplatothioäthylaminchlorür $NH_3.Pt(NH_3Cl).S.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung von Aethylsulfidplatothioäthylchlorür in $CHCl_3$ (KLASON, *B.* **28**, 1499). — Kleine Nadeln (aus Alkohol und Aether). Aeusserst leicht löslich in Wasser. Wird durch Wasser beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen zersetzt. Mit K_2PtCl_4 entsteht Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür.

Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür $(NH_3.PtSC_2H_5)_2PtCl_4$. *B.* Aus Ammoniakplatothioäthylaminchlorür und Kaliumplatinchlorür (KLASON, *B.* **28**, 1500). — Gelbliche Krystallkörner.

*S. 358, Z. 16 v. o. statt: „B. **19**" lies: „B. **20**".*

***Triäthylsulfinhydroxyd** $C_6H_{16}OS = S(C_2H_5)_3.OH$ (*S. 358*). Wird durch Erhitzen seiner conc. wässerigen Lösung nach der Gleichung: $(C_2H_5)_3S.OH = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O$ zersetzt. In wässeriger Lösung mit metallischem Aluminium erwärmt, liefert es $(C_2H_5)_2S$, C_2H_6, H und die Lösung eines Aluminats, welches bei der Concentrirung der Lösung in $(C_2H_5)_2S$, C_2H_4 und Thonerde zerfällt (ALVISI, *C.* **1897** I, 317; *Z. a. Ch.* **14**, 302).

Salze: STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2285, 2288, 2289, 2294; HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **14**, 293; **17**, 26. — $(C_2H_5)_3SCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 82° (STR.). — $(C_2H_5)_3SCl.2HgCl_2$. Prismen oder Blätter. Schmelzp.: 126—127° (STR.). — $(C_2H_5)_3SCl.6HgCl_2$. Schmelzp.: 189—190° (STR.). — $(C_2H_5)_3SCl.2Hg(CN)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (STR.). — $[(C_2H_5)_3SBr]_2.HgBr_2$. Schmelzp.: 139—145° (H., R.). — $(C_2H_5)_3SBr.HgBr_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Quecksilbermercaptid und Bromäthyl auf 75° (H., R.). Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 104°. — $(C_2H_5)_3SBr.6HgBr_2$. Schmelzp.: 169°.

*Triäthylsulfinjodid $C_6H_{15}JS = S(C_2H_5)_3J$ (*S. 358*). Leitfähigkeit der Lösungen in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207. Geschwindigkeit der Einwirkung von C_2H_5J auf $(C_2H_5)_2S$: CARRARA, *G.* **24** I, 170, in Gegenwart von Lösungsmitteln: C., *G.* **24** I, 180. — *$(C_2H_5)_3SJ.HgJ_2$. *B.* Aus Quecksilbermercaptid und Aethyljodid bei 80—100° (H., R). Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 107,5°. Löslich in Aceton. — $[(C_2H_5)_3SJ]_2.HgJ_2$. Farblos. Schmelzp.: 147° (H., R.).

$(C_2H_5)_3SCN.2Hg(CN)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodoform-Triäthylsulfinhydroxyd $(C_2H_5)_3SOH.CHJ_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Triäthylsulfinhydroxyd und Jodoform (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* **1898** II, 524). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 126°. Das Chlorid schmilzt bei 96°, das Bromid (weissgelbe, prismatische Säulen) bei 124° und das Jodid (glänzende Blättchen) bei 142°.

***Aethyldisulfid** $C_4H_{10}S_2 = (C_2H_5)_2S_2$ (*S. 358*). *B.* Bei der Destillation von flüssigem Thioacetaldehyd (neben anderen Producten) (KLINGER, *B.* **32**, 2195).

Jodoformadditionsproduct des Jodäthyl-Aethyldisulfids $\begin{matrix}(C_2H_5)_2S.J.CHJ_3\\ \vdots \\ (C_2H_5)_2S.J.CHJ_3\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aethyldisulfid, Jodäthyl und Jodoform (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* **1898** II, 524). — Harte Täfelchen. Schmelzp.: 123°.

S. 359, Z. 9 v. o. statt: „$C_2H_8Cl_2S_2$" lies: „$C_4H_8Cl_2S_2$".

***Methyläthylsulfid** $C_3H_8S = CH_3.S.C_2H_5$ (*S. 359*). — $(CH_3.S.C_2H_5)_2PtJ_2$. Schmelzp.: 98° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **14**, 294).

Methylchloräthylsulfon $C_3H_7O_2ClS = CH_3.SO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Oxäthylmethylsulfon und PCl_5 (WALTER, *B.* **27**, 3046). — Gelbes Oel. Erstarrt bei −2°. Schmelzp.: 8,5—9°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt mit Barytwasser in Oxäthylmethylsulfon und HCl.

***Methyldiäthylsulfinhydroxyd** $C_5H_{14}OS = (C_2H_5)_2(CH_3)S.OH$ (*S. 359*). Salze: STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2285, 2288, 2294. — $C_5H_{13}SCl.HgCl_2$. Schmelzp.: gegen 73°. — $C_5H_{13}S.CN.2Hg(CN)_2$. Schmelzp.: 133—136°. Leicht löslich.

***Dimethyläthylsulfinhydroxyd** $C_4H_{12}OS = (CH_3)_2(C_2H_5)S.OH$ (*S. 360*). Salze: STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2285, 2294. — $C_4H_{11}SCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 117—119°. — Jodoform-Dimethyläthylsulfinbromid $(CH_3)_2(C_2H_5)SBr.CHJ_3$. Schmelzp.: 125° (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* **1898** II, 524). — Jodoform-Dimethyläthylsulfinjodid $(CH_3)_2$

$(C_2H_5)SJ.CHJ_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Jodäthyl, Methylsulfid und Jodoform (B. & Co.). Schmelzp.: 136°.

3. * Propylsulfide $C_6H_{14}S = (C_3H_7)_2S$ (*S. 360—361*).

Methyldi-n-propylsulfinhydroxyd $C_7H_{18}OS = (CH_3)(C_3H_7)_2S.OH$. — $(CH_3)(C_3H_7)_2SCl.6HgCl_2$. Schmelzp.: 121° (Strömholm, *B.* **31**, 2287).

Methyldiisopropylsulfinhydroxyd $C_7H_{18}OS = (CH_3)(C_3H_7)_2S.OH$. — $(CH_3)(C_3H_7)_2SCl + 6HgCl_2$. Schmelzp.: 197° (Strömholm, *B.* **31**, 2287).

Methyläthyl-n-propylsulfinhydroxyd $C_6H_{16}OS = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S.OH$. — Salze: Strömholm, *B.* **31**, 2285, 2294. — $C_6H_{15}SCl + 2HgCl_2$. Vierseitige schiefe Tafeln. Schmelzp.: 72—73°. — $C_6H_{15}SCl + 6HgCl_2$. Schmelzp.: 169°.

Methyläthylisopropylsulfinhydroxyd $C_6H_{16}OS = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S.OH$. — Salze: Strömholm, *B.* **31**, 2285, 2294. — $C_6H_{15}SCl + 2HgCl_2$. Prismen. Schmelzp.: 88,5°. — $C_6H_{15}SCl + 6HgCl_2$. Schmelzp.: 208°.

Jodoform-Diäthylisopropylsulfinjodid $(C_2H_5)_2(C_3H_7)SJ.CHJ_3$. Schmelzp.: 129° (Bayer & Co., D.R.P. 97207; *C.* **1898** II, 524).

4. * Butylsulfide $C_8H_{18}S = (C_4H_9)_2S$ (*S. 361—362*).

2) * ***Isobutylsulfid*** $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2S$ (*S. 361*).

Palladoisobutylsulfinsalze: Ardell, *Z. a. Ch.* **14**, 143. — $2(C_4H_9)_2S.PdCl_2$. Gelbrothe, trimetrische Tafeln. Schmelzp.: 95°. — $2(C_4H_9)_2S.PdBr_2$. Schmelzp.: 140°. — $2(C_4H_9)_2S.PdJ_2$. Braunviolett. Schmelzp.: 145°. — $2(C_4H_9)_2S.Pd(NO_2)_2$. Schmelzp.: 155°.

Methyldiisobutylsulfinhydroxyd $C_9H_{22}OS = (CH_3)(C_4H_9)_2S.OH$. Salze: Strömholm, *B.* **31**, 2287. — $C_9H_{21}SCl.2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 103°. Schwer löslich. — $C_9H_{21}SCl.6HgCl_2$. Schmelzp.: ca. 127° (unter Zersetzung).

Methyläthylisobutylsulfinhydroxyd $C_7H_{18}OS = (CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)S.OH$. Salze: Strömholm, *B.* **31**, 2286. — $C_7H_{17}SCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 50—51°. — $C_7H_{17}SCl.3HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 77°. — $C_7H_{17}SCl.6HgCl_2$. Schmelzp.: 147°.

5. * Amylsulfide $C_{10}H_{22}S = (C_5H_{11})_2S$ (*S. 362—363*).

1) * ***Isoamylsulfid*** (*S. 362*). Aetherisch riechendes Oel. Kp: 209—211° (Finckh, *B.* **27**, 1239).

Additionsverbindungen: $[S(C_5H_{11})_2]_2.SnCl_4$. Schmelzp.: 64° (Werner, *Z. a. Ch.* **17**, 102). — $[S(C_5H_{11})_2]_2.SnBr_4$. Schmelzp.: 45—46° (W.).

Palladoisoamylsulfinsalze: Ardell, *Z. a. Ch.* **14**, 143). — $2(C_5H_{11})_2S.PdCl_2$. Gelbbraune, monokline Tafeln. Schmelzp.: 95°. — $2(C_5H_{11})_2S.PdBr_2$. Schmelzp.: 133°. — $2(C_5H_{11})_2S.PdJ_2$. Braunroth. Schmelzp.: 143°. — $2(C_5H_{11})_2S.Pd(NO_2)_2$. Schmelzp.: 180°.

Methyldiamylsulfinhydroxyd $C_{11}H_{26}OS = (CH_3)(C_5H_{11})_2S.OH$. — $C_{11}H_{25}SCl + 2HgCl_2$. Schmelzp.: 68—70° (Strömholm, *B.* **31**, 2286).

Methyläthylamylsulfinhydroxyd $C_8H_{20}OS = (CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})S.OH$. — $C_8H_{19}SCl.2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 83° (Strömholm, *B.* **31**, 2286). — $C_8H_{19}SCl.6HgCl_2$ (Str.).

2) ***Opt. act. Diamylsulfid*** (aus Amylalkohol vom $[\alpha]_D$: — 4,40°). Kp_{13}: 95—98°. D^{20}_0: 0,8362. $[\alpha]_D^{20}$: + 24,52° (Brjuchonenko, *J. pr.* [2] **59**, 47, 596).

Opt. act. Diamyldisulfid $C_{10}H_{22}S_2 = C_5H_{11}.S.S.C_5H_{11}$. Kp_{10}: 120—122°. D^{20}_0: 0,923. $[\alpha]_D$: + 72,48° (Br.).

Opt. act. Methylamylsulfid $C_6H_{14}S = C_5H_{11}.S.CH_3$. Kp: 138—139°. D^{19}_0: 0,84. $[\alpha]_D$: + 12,30° (Br.).

Opt. act. Aethylamylsulfid $C_7H_{16}S = C_5H_{11}.S.C_2H_5$. Kp: 158—159°. D^{11}_0: 0,836. $[\alpha]_D$: + 13,75° (Br.).

Methyläthylamylsulfinjodid aus optisch activem Amylalkohol (von $[\alpha]_D^{18}$: — 4,34°) $C_8H_{19}JS = (C_5H_{11})(C_2H_5)(CH_3)S.J$. *B.* Durch Vereinigung von Aethylamylsulfid mit Methyljodid oder von Methylamylsulfid mit Aethyljodid (Brjuchonenko, *B.* **31**, 3179). — $[\alpha]_D^{19}$: + 13,91° in 28%iger wässeriger Lösung.

6. * Hexylsulfide $C_{12}H_{26}S = (C_6H_{13})_2S$ (*S. 363*).

Methyläthylhexylsulfinhydroxyd $C_9H_{22}OS = (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})S.OH$. — Salze: Strömholm, *B.* **31**, 2286. $C_9H_{21}SCl.3HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 79—80°. — $C_9H_{21}SCl.6HgCl_2$.

2. *Sulfide $C_nH_{2n}S$ (*S. 363—366*).

2. *Aethylensulfid C_2H_4S (*S. 363—365*).

*Diäthylendisulfidmethylsulfinhydroxyd $C_5H_{12}OS_2 = C_4H_8S_2.CH_3(OH)$ (*S. 364*). Salze: STRÖMHOLM, *B.* 31, 2287. — $C_5H_{11}S_2Cl.3HgCl_2$. Schüppchen. Schmelzp.: 198°. Schwer löslich. — $C_5H_{11}S_2Cl.7HgCl_2$.

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfin $C_5H_{12}O_2S_2 = C_4H_8S_2O.CH_3(OH)$. Salze: STRÖMHOLM, *B.* 31, 2287, 2294. — $C_5H_{11}S_2OCl.2HgCl_2$. — $C_5H_{11}S_2OCl.6HgCl_2$. Schmelzp.: 230°.

*Dioxyd (Diäthylendisulfon) $C_4H_8O_4S_2 = \begin{matrix} CH_2.SO_2.CH_2 \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH_2.SO_2.CH_2 \end{matrix}$ (*S. 365*). Beim Erwärmen mit Barytwasser oder Soda entsteht Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure (s. u.) $OH.C_2H_4.SO_2.C_2H_4.SO_2H$ (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1133).

3. *Propylensulfide C_3H_6S (*S. 365*).

2) * ***1,3-Thiopropan*** $CH_2.CH_2.CH_2$ (mit S-Brücke zwischen erstem und letztem C) (*S. 365*).

*Trimethylendisulfid $C_3H_6S_2$ (*S. 365*). *Darst.* Durch Oxydation von Trimethylenmercaptan mit Brom in $CHCl_3$ (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* 32, 1370). — Schmelzp.: ca. 75°. Ziemlich löslich in heissem $CHCl_3$ und Benzol.

3. *Sulfide $C_nH_{2n-2}S$ (*S. 366—367*).

2. *Allylsulfid $C_6H_{10}S$ (*S. 366*).

Jodoform-Aethyldiallylsulfinjodid $(C_2H_5)(C_3H_5)_2SJ.CHJ_3$. Schmelzp.: 98° (BAYER & Co., D.R.P. 97 207; *C.* 1898 II, 524).

2a. Crotylsulfid $C_8H_{14}S = (CH_3.CH:CH.CH_2)_2S$. Unangenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit. Kp_{50}: 106—108°. Kp: 186—187°. D°: 0,9032 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 261).

C. *Sulfinsäuren (*S. 367—369*).

2. *Disulfinsäuren $C_nH_{2n+2}O_4S_2 = C_nH_{2n}(SO_2H)_2$ (*S. 368—369*).

Vor I. Methandisulfinsäure $CH_4O_4S_2 = CH_2(SO_2H)_2$.

Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure (Methandisulfinsäure-Monoäthylolester) $C_3H_8O_5S_2 = CH_2(OH).CH_2.SO_2.CH_2.SO_2H$. *B.* Das Baryumsalz entsteht bei gelindem Erwärmen von Trimethylendisulfon $CH_2<\begin{matrix} SO_2.CH_2 \\ \cdot \\ SO_2.CH_2 \end{matrix}$ mit überschüssigem Barytwasser (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1130). — Syrup. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° in Methylsulfonäthanol und SO_2. — $K.C_3H_7O_5S_2$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinisch. Zerfliesslich.

Anhydrid $C_3H_6O_4S_2 = \begin{matrix} CH_2.OSO \\ \cdot \\ CH_2-SO_2 \end{matrix}>CH_2$. *B.* Beim Stehen von Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure an der Luft (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1131). — Vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 164°. Unlöslich in Aether.

I. *α-β-Aethandisulfinsäure $C_2H_6O_4S_2 = SO_2H.CH_2.CH_2.SO_2H$ (*S. 368*). *B.* {Durch Einwirkung von Zinkstaub auf α,β-Aethandisulfochlorid} (KOHLER, *Am.* 19, 751).

Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure (Aethandisulfinsäuremonoäthylolester) $C_4H_{10}O_5S_2 = CH_2(OH).CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diäthylendisulfon mit Barytwasser (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1133). — Syrup. Geht beim Erhitzen auf 100° in das Anhydrid über. Beim Kochen des Baryumsalzes mit Wasser wird wenig Diäthylendisulfon gebildet. Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser entsteht α,β-Aethan-Disulfinsäure, Aethylenglykol und Oxäthansulfinsäure. — $Ba.(C_4H_9O_5S_2)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Cu\bar{A}_2$. Blaue Krystalle.

Anhydrid $C_4H_8O_4S_2 = \begin{matrix} CH_2.SO.O.CH_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2.SO_2-CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung der Säure auf dem Wasserbade (BAUMANN, WALTER). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220—222° (unter stürmischer Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, kaltem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Beim Erhitzen mit sehr verdünnter Sodalösung entstehen Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure und Diäthylendisulfon. Geht beim Eindampfen mit Wasser theilweise in eine polymere Verbindung über.

Polymere Verbindung $(C_4H_8O_4S_2)_x$. *B.* Entsteht in geringen Mengen beim Eindampfen des Oxäthylsulfonäthylensulfinsäureanhydrids mit Wasser (WALTER, *B.* **27**, 3043). — Blättchen (aus HNO_3). Schmelzp.: 220—222°. Löslich in Vitriolöl und concentrirter HNO_3, unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure.

D. *Sulfonsäuren (*S. 369—382*).

I. *Sulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_3S = C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$ (*S. 369—373*).

B. Aus den Grenzkohlenwasserstoffen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure beim Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe (WORSTALL, *Am.* **20**, 664). — Beim mehrstündigen Erhitzen von alkylschwefelsauren Salzen mit Natriumsulfit in concentrirter wässeriger Lösung (MARQUARDT, SCHULZ, D.R.P. 55 007, *Frdl.* **II**, 552).

Die Chloride der *1,2-Halogensulfonsäuren* liefern beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil die entsprechenden Säuren zurück; in geringer Quantität entstehen daneben ungesättigte Sulfonsäuren, z. B.: $CH_2Br.CH_2.SO_2Cl + H_2O = CH_2:CH.SO_2.OH + HBr + HCl$ (KOHLER, *Am.* **19**, 731).

1. *Methansulfonsäure $CH_4O_3S = CH_3.SO_3H$ (*S. 369—371*). *B.* Aus Methylrhodanid und Chlorkalk (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). — Ag.Ā. Blättchen (K.); citronengelbe Krystalle (MARCKWALD, BOTT, *B.* **29**, 2918).

*Trichlormethansulfonchlorid $CO_2Cl_4S = CCl_3.SO_2Cl$ (*S. 370, Z. 12 v. u.*). Sehr beständig; reagirt anscheinend nicht mit Ammoniak und Aminen. So ist auch das MACGOWAN'sche Trichlormethansulfonanilid (*S. 371, Z. 10 v. o.*) wahrscheinlich das Anilinsalz der Dichlormethansulfonsäure (HANTZSCH, *A.* **296**, 87). Giebt mit secundären und tertiären aromatischen Basen Farbstoffe. Oxydirt Leukobasen und deren Sulfosäuren zu Farbstoffen (ESPENSCHIED, D.R.P. 14 621, *Frdl.* **I**, 68).

Oxäthylsulfonmethylensulfonsäureanhydrid $C_3H_6O_5S_2 = CH_2\begin{matrix} \diagup SO_2.O.CH_2 \\ \diagdown SO_2-CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation einer stark gekühlten, mit H_2SO_4 versetzten, wässerigen Lösung von Oxäthylsulfonmethylensulfinsäureanhydrid (s. S. 133) mit $KMnO_4$ (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1132). — Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 206—207° (unter Schwärzung). Leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. *Aethansulfonsäure $C_2H_6O_3S = C_2H_5.SO_2.OH$ (*S. 371—372*). *B.* Aus Aethylensulfonsäure durch Erhitzen mit HJ und P auf 170° (KOHLER, *Am.* **20**, 688). Aus Aethylrhodanid durch Oxydation mit Hypochloriten (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). Aus Mercaptoquecksilbernitrat $Hg(SC_2H_5)NO_3$ mit rauchender HNO_3 (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **17**, 26). — Salze: *$4C_2H_5O_3S.Na + NaJ$. *B.* Beim Erhitzen von äthylschwefligsaurem Natrium mit C_2H_5J in alkoholischer Lösung auf 150° (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 412). — *$C_2H_5O_3S.K$. *B.* Bei andauernder Einwirkung von 20%iger Kalilauge auf Diäthylsulfit in der Kälte (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 407).

*Das Salz Hg.Ā₂ + HgO von Claesson (J. pr. [2] **15**, 206) ist zu streichen, vgl. Hofmann, Rabe, Z. a. Ch. **17**, 32.*

*Chloräthansulfonsäuren $C_2H_5O_3ClS$. 2) ****2-Chloräthansulfonsäure(1)*** $CH_2Cl.CH_2.SO_2.OH$ (*S. 372*). *B.* Das Chlorid entsteht bei Erhitzung von 1,2-Aethandisulfonchlorid für sich, das Ammoniumsalz bei der Einwirkung von Acetamid auf 1,2-Aethandisulfonchlorid (KOHLER, *Am.* **19**, 737). Durch Erhitzen von Aethylensulfonsäure mit conc. HCl auf 130° (KOHLER, *Am.* **20**, 690). — Salze: *NH_4.Ā. Lange, farblose Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — K.Ā.

2-Bromäthansulfonsäure(1) $C_2H_5O_3BrS = CH_2Br.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Aethylensulfonsäure mit conc. HBr. Durch allmählichen Zusatz von Natriumsulfit

zu einer siedenden Lösung von Aethylenbromid in wässerigem Alkohol (KOHLER, *Am.* **20**, 691). — $CH_2Br.CH_2.SO_3Na$. — $CH_2Br.CH_2.SO_3K$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1,2-Dibromäthansulfonsäure $C_2H_4O_3Br_2S = CH_2Br.CHBr.SO_3H$. *B.* Das K-Salz entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von bromäthylensulfonsaurem Kalium mit Bromwasserstoffsäure auf 120° (KOHLER, *Am.* **21**, 361). — Geht beim Kochen mit Wasser langsam in $CH_2OH.CHBr.SO_3H$ über. Beim Kochen mit KOH oder Baryt entsteht $CH_2Br.CHO$ und K_2SO_3. Beim Kochen der wässerigen Lösung des K-Salzes mit Zinkstaub entsteht Aethylensulfonsäure. — $K.C_2H_3O_3Br_2S$. Compacte, glänzende Prismen aus Wasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

1-Chlor-2-Bromäthansulfonsäure(2) $C_2H_4O_3ClBrS = ClCH_2.CHBr.SO_3H$. *B.* Das Chlorid der Säure (s. u.) wird mit Wasser zersetzt (KOHLER, *Am.* **21**, 357). — Beim Kochen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Zinkstaub entsteht Aethylensulfonsäure. — $Na.\bar{A}$.

Chlorid $C_2H_3O_2Cl_2BrS = ClCH_2.CHBr.SO_2Cl$. *B.* Man erhitzt in Chloroform suspendirtes bromoxyäthansulfonsaures Kalium mit Phosphorpentachlorid (KOHLER, *Am.* **21**, 356). — Oelige Flüssigkeit.

Oxäthylsulfonäthylensulfonsäure $C_4H_{10}O_6S_2 = CH_2(OH).CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Oxydation einer gekühlten, mit H_2SO_4 versetzten Lösung von Oxäthylsulfonäthylensulfinsäureanhydrid (s. S. 134, Z. 1 v. o.) mit $KMnO_4$ (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1136). — Syrup. — $K.C_4H_9O_6S_2$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Anhydrid $C_4H_8O_5S_2 = \begin{matrix} CH_2.SO_2.O.CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ CH_2.SO_2 - CH_2 \end{matrix}$. *B.* Siehe die Säure (BAUMANN, WALTER). — Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 255—256° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Aether.

6. * Hexansulfonsäure $C_6H_{14}O_3S = C_6H_{13}.SO_3H$ (*S. 373*).

Normale Hexansulfonsäure $C_6H_{13}.SO_3H$. *B.* Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Hexan (WORSTALL, *Am.* **20**, 666). — Dicke, hellbraune Flüssigkeit, sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform. — $(C_6H_{13}O_3S)_2Ba$. Sehr leicht löslich. Tafeln. — $(C_6H_{13}O_3S)_2Pb$. Sehr leicht löslich.

7. * Normalheptansulfonsäure $C_7H_{16}O_3S = C_7H_{15}.SO_3H$ (*S. 373*). *B.* Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Heptan (WORSTALL, *Am.* **20**, 669). — Dicker, brauner Syrup. — $(C_7H_{15}O_3S)_2Ba$. Sehr leicht löslich. — $(C_7H_{15}O_3S)_2Pb$. Sehr leicht löslich.

8. Normaloktansulfonsäure $C_8H_{18}O_3S = C_8H_{17}.SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf siedendes Oktan (WORSTALL, *Am.* **20**, 672). — Dicker, hygroskopischer Syrup. — $Ba.\bar{A}_2$. Hellgelb. Sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich.

3. * Sulfonsäuren $C_nH_{2n}O_3S$ (*S. 374*).

Vor 1. Aethylensulfonsäure (Vinylsulfonsäure) $C_2H_4O_3S = CH_2:CH.SO_3H$. *B.* Aus Aethandisulfonchlorid(1,2) als Hauptproduct der Umsetzung mit Wasser oder Alkoholen, auch mit Natriumacetat in Eisessig-Lösung (KOHLER, *Am.* **19**, 737; **20**, 680). Durch Destillation von 1-Bromäthansulfonchlorid(2) unter Ueberdruck und Kochen des Destillats mit Wasser (KOHLER, *Am.* **20**, 680). — *Darst.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Acetylisäthionsäure $CH_3.CO.O.CH_2.CH_2.SO_3H$ (KOHLER, *Am.* **20**, 682). — Oelige Flüssigkeit. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether und Chloroform. Die Säure reducirt schon in der Kälte Permanganat und ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von CO_2, H_2O, H_2SO_4. Reduction zu Aethansulfonsäure erfolgt beim Erhitzen mit Phosphor und HJ auf 170°. Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht Isäthionsäure, durch Erhitzen mit Salzsäure 1-Chloräthansulfonsäure(2). Brom wird entfärbt und bildet ein Substitutionsproduct. Ammoniumsulfit liefert Aethandisulfonsäure.

Salze: $C_2H_3O_3S.NH_4$. Rhombische Tafeln aus Wasser oder kurze Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem wässerigem und siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether; schmizt bei 156° und erstarrt wieder zu einer hornigen, in Alkohol unlöslichen Masse ohne Gewichtsverlust. — $C_2H_3O_3S.Na$. Lange dünne Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in 95%igem, unlöslich in absolutem

Alkohol. — $C_2H_3O_3S.K$. Grosse Tafeln aus Wasser, dünne Nadeln aus Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem 95%igem Alkohol. — $(C_2H_3O_3S)_2Ba.H_2O$. Kleine Nadeln aus Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_2H_3O_3S)_2Pb.2H_2O$. Harte Prismen aus heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_2H_3O_2ClS = CH_2:CH.SO_2Cl$. Oel. Kp_{250}: 118—120°. Zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck (Kohler, *Am.* **20**, 686).

1-Chloräthylensulfonsäure(1) $C_2H_3O_3ClS = CH_2:CCl.SO_3H$. Kaliumsalz. $C_2H_2O_3ClS.K$. Dasselbe entsteht beim Kochen einer alkalischen Lösung von Bromäthylensulfonsäure mit Quecksilberchlorid. — Kleine Platten (aus Alkohol) (Kohler, *Am.* **21**, 352).

1-Bromäthylensulfonsäure $C_2H_3O_3BrS = CH_2:CBr.SO_3H$. *B.* Durch Behandlung von Aethylensulfonsäure in wässeriger Lösung mit Brom (Kohler, *Am.* **20**, 692). — Eine wässerige Lösung der freien Säure wird erhalten, wenn man ihr Bleisalz durch H_2S zersetzt. Dieselbe addirt nur sehr langsam beim Kochen Wasser unter Bildung von Bromoxyäthansulfonsäure. Diese Reaction wird durch die Gegenwart von Salzen, Säuren oder Alkohol schon erleichtert. Bei 120° erfolgt die Addition quantitativ. Bei starker Concentration ihrer wässerigen Lösung zersetzt sich die Säure. Verbindet sich mit HBr zu $CH_2Br.CHBr.SO_3H$. Liefert bei der Oxydation CO_2, H_2SO_4, HBr und Wasser. Auch die Halogene und HClO wirken in Gegenwart von Wasser oxydirend. Reductionsmittel erzeugen Aethylensulfonsäure. Beim Kochen einer alkalischen Lösung der Säure mit $HgCl_2$ entsteht das Kaliumsalz der Chloräthylensulfonsäure (Kohler, *Am.* **21**, 349). Bei Behandlung der Säure oder ihrer Salze mit Aetzbarytlösung entstehen Baryumsulfit, Brombaryum und eine gummiartige Substanz, wahrscheinlich $(CH_2:CO)_n$. — $Na.C_2H_2O_3BrS$. Lange Nadeln (aus Alkohol), zerfliesslich, unlöslich in Aether. — $K.C_2H_2O_3BrS$. Lange farblose Nadeln, leicht löslich in wässerigem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem, absolutem Alkohol. — $Ba.(C_2H_2O_3BrS)_2$. Lange Nadeln aus Wasser, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Aus conc. wässerigen Lösungen fällt Alkohol das Salz in wasserfreien Nädelchen.

Chlorid $C_2H_2O_2ClBrS = CH_2:CBr.SO_2Cl$. Oelige Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Erstarrt nicht bei —20° (K., *Am.* **21**, 351).

5. *Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_6S_2 = C_nH_{2n}(SO_3H)_2$ (*S. 374—377*).

B. Aus den Grenzkohlenwasserstoffen durch Einwirkung von SO_3 beim Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe (Worstall, *Am.* **20**, 664).

Die Chloride der 1,2-Disulfonsäuren reagiren mit Wasser nur zum geringen Theil unter Rückbildung der Disulfonsäure; der Hauptmenge nach spalten sie schweflige Säure unter Bildung einer ungesättigten Sulfonsäure ab (Kohler, *Am.* **19**, 731), z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2(SO_2.Cl) \\ \dot{C}H_2(SO_2.Cl) \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \ddot{C}H.SO_2.OH \end{matrix} + 2HCl + SO_2.$$

1. *Methandisulfonsäure $CH_4O_6S_2 = CH_2(SO_3H)_2$ (*S. 374—375*). *B.* Bei der Reduction von Jod- oder Dijod-Methandisulfonsaurem Kalium mit Natriumamalgam (Pechmann, Manck, *B.* **28**, 2379). Durch Einwirkung von Alkalien auf Acetaldehyddisulfosäure (aus Acetylen und Schwefelsäure) neben Ameisensäure (Schröter, *B.* **31**, 2190). Aus Methylenrhodanid durch Hypochlorite (de Coninck, *C. r.* **126**, 838). — *Darst.* Man leitet Acetylen in warme, rauchende Schwefelsäure, giesst vorsichtig in viel kaltes Wasser, neutralisirt mit Baryt in der Wärme bis zur alkalischen Reaction und extrahirt den Baryumsalzniederschlag mit viel heissem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz (Schröter, *A.* **303**, 117). Durch Einleiten von Acetylen in 80%ige rauchende Schwefelsäure unter Eiskühlung (Muthmann, *B.* **31**, 1880).

Salze: Muthmann, *B.* 31, 1880. *NH_4-Salz. Krystallisirt monoklin, nicht rhombisch. — *$K_2.\bar{A}$. Dickprismatische, monokline Krystalle. — *Baryumsalz. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,387 Thle. (M.). — Die Salze sind denjenigen der Imidodisulfonsäure äusserst ähnlich und mit ihnen isomorph (Zirngiebl, *B.* **31**, 1882).

***Brommethandisulfosäure** $CH_3O_6BrS_2 = CHBr(SO_3H)_2$ (*S. 375*). Baryumsalz. $Ba.CHO_6S_2Br$. Dünne Platten (Kohler, *Am.* **21**, 366).

Jodmethandisulfonsäure $CH_3O_6JS_2 = CHJ(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 12 g Jodwasserstoff (von 30%) in die Lösung von 10 g diazomethandisulfonsaurem Kalium in 100 g Wasser (Pechmann, Manck, *B.* **28**, 2378). Man fällt nach 10 Stunden durch Alkohol. — $K_2.CHO_6JS_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus heissem Wasser).

Dijodmethandisulfonsäure $CH_2O_6J_2S_2 = CJ_2(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 15 g gepulvertem Jod in die mit 22 g $KHSO_3$, gelöst in 88 g Wasser, versetzte Lösung von 20 g diazomethandisulfonsaurem Kalium in 120 g Wasser (PECHMANN, MANCK, *B.* **28**, 2379). — $K_2.CO_6J_2S_2$. Glänzende Blättchen (aus kochendem Wasser).

2. *Aethandisulfonsäuren $C_2H_6O_6S_2$ (*S. 375—376*).

1) ***Aethandisulfonsäure(1,2)** $SO_3H.CH_2.CH_2.SO_3H + H_2O$ (*S. 375*). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Aethylensulfonsäure (KOHLER, *Am.* **19**, 732). — *Darst.* Durch Eintragen von Aethylenbromid in eine heisse, gesättigte, wässerige Lösung von Natriumsulfit am Rückflusskühler, bis der Geruch von SO_2 wahrnehmbar wird. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz aus. Man kann das Filtrat der ersten Krystallisation von Neuem mit Na_2SO_3 sättigen, mit $C_2H_4Br_2$ umsetzen u. s. w. (KOHLER). — Wasserfreie Nadeln (aus Eisessig + etwas Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 100°.

***Chlorid** $C_2H_4O_4Cl_2S_2 = C_2H_4(SO_2Cl)_2$ (*S. 376*). *B.* Durch Erwärmung des Natriumsalzes der Aethandisulfonsäure mit PCl_5 oder durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf die freie Säure (KOHLER, *Am.* **19**, 736). — Derbe rhombische Tafeln aus Chloroform. Schmelzp.: 98°. Fängt bei 80° an zu sublimiren. Bei der Erwärmung auf 160° wird SO_2 abgespalten und Chloräthansulfonchlorid $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ gebildet. Durch Wasser oder Alkohole wird hauptsächlich Aethylensulfonsäure gebildet; daneben erfolgt Regenerirung von Aethandisulfonsäure(1,2) in geringerer Menge; Ammoniak liefert Anhydrotaurin
$CH_2.CH_2.SO_2.$
└———NH

5. Normalhexandisulfonsäure $C_6H_{14}O_6S_2 = C_6H_{12}(SO_3H)_2$.

B. Durch Einleiten von SO_3 in siedendes Hexan (WORSTALL, *Am.* **20**, 667). — Dicker, hygroskopischer Syrup. Alle Salze sehr leicht löslich. — $C_6H_{12}(SO_3)_2Ba$. — $C_6H_{12}(SO_3)_2Pb$.

6. Normalheptandisulfonsäure $C_7H_{16}O_6S_2 = C_7H_{14}(SO_3H)_2$.

B. Durch Einleiten von SO_3 in siedendes Heptan (WORSTALL, *Am.* **20**, 670). — Breiige, dunkelbraune, sehr hygroskopische Masse. — $C_7H_{14}(SO_3)_2Ba$. Sehr leicht löslich. — Pb.Ā. Sehr leicht löslich.

7. Normaloktandisulfonsäure $C_8H_{18}O_6S_2 = C_8H_{16}(SO_3H)_2$.

B. Durch SO_3 aus siedendem Oktan (WORSTALL, *Am.* **20**, 673). — Braune, breiige, hygroskopische Masse. Alle Salze sind sehr leicht löslich.

6. *Trisulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_9S_3$ (*S. 377*).

I. *Methantrisulfonsäure $CH_4O_9S_3 = CH(SO_3H)_3$ (*S. 377*).

B. Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Acetylderivate aromatischer Amine (BAGNALL, *Soc.* **75**, 278). — *Darst.* 5 g Acetanilid werden mit 30 g rauchender Schwefelsäure (70% SO_3) und 15 g H_2SO_4 auf 130° (3 Stunden) erhitzt. Nebenproduct ist Anilindisulfonsäure $NH_2^1.C_6H_3(HSO_3)_2^{2,4}$. Die freie Säure gewinnt man durch Zersetzung des Baryumsalzes mittels H_2SO_4 und Verdunsten der erhaltenen Lösung im Vacuum (B.). — Farblose Nadeln, wahrscheinlich $CH(SO_3H)_3 + 4H_2O$. Schmelzp.: 150—153°. Sehr hygroskopisch. Die Lösung ist beständig gegen HNO_3 und Chlor. — Salze. (Krystallformen: POPE, *Soc.* **75**, 285.) $(NH_4)_3.CHO_9S_3$. Kurze Prismen oder Tafeln des monosymmetrischen Systems. — $Na_3.CHO_9S_3 + 3H_2O$. Sechsseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen entsteht Na_2SO_4, Schwefel sublimirt, und es entweichen SO_2, etwas H_2S und CO_2. — $^*K_3.CHO_9S_3 + H_2O$. Lange, farblose Prismen, 1 Thl. löst sich in 89 Thln. Wasser von 18°. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Ba_3.Ā_2 + 12H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. — $Cu_3.Ā_2 + 12H_2O$. Prismatische Nadeln. — $Ag_3.Ā + H_2O$. Dünne, orthorhombische Tafeln (POPE). Wird bei 180° wasserfrei, bei weiterem Erhitzen zersetzt.

7. *Sulfonsäuren der Alkohole (*S. 377—381*).

I. *Derivate des Methylalkohols (*S. 377—378*).

***Methanoltrisulfonsäure** $CH_4O_{10}S_3 = C(OH)(SO_3H)_3$ (*S. 378*). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von diazomethandisulfonsaurem Kalium mit Wasser oder besser

mit $KHSO_3$-Lösung (PECHMANN, MANCK, *B.* **28**, 2382). — $K_3.CHO_{10}S_3 + H_2O$. Stark glänzende Nadeln.

Die Dichlormethanolsulfinsäure $CH_2Cl_2SO_3 = OH.CCl_2.SO_2H$ (S. 378) von MACGOWAN (J. pr. [2] 30, 288) ist wahrscheinlich Dichlormethansulfonsäure (HANTZSCH, A. 296, 87).

2. *Isäthionsäure $C_2H_6O_4S = OH.CH_2.CH_2.SO_3H$ (*S. 378—381*).

B. Aus Aethylensulfonsäure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien (KOHLER, *Am.* **20**, 689). — Das *Kaliumsalz schmilzt bei 190° unter Wasserverlust und Bildung des diisäthionsauren Kaliums.

1-Brom-2-Oxyäthansulfosäure(1), Bromisäthionsäure $C_2H_5O_4BrS = OH.CH_2.CHBr.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Bromäthylensulfosäure auf 120° (3 Stunden) (KOHER, *Am.* **21**, 353). — Das Kaliumsalz liefert, in Chloroformlösung mit PCl_5 behandelt, Chlorbromäthansulfochlorid. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und verdünnter H_2SO_4 entsteht Isäthionsäure. Wird von Baryumpermanganat zu Bromsulfoessigsäure, von Ag_2O zu Glykolsäure, von HNO_3 zu Oxalsäure, von $KMnO_4$ zu CO_2, H_2SO_4 und HBr oxydirt. — $C_2H_4O_4BrS.Na + {}^1/_2H_2O$. Conische Aggregate (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $C_2H_4O_4BrS.K + {}^1/_2H_2O$. Kleine, glänzende Prismen (aus Wasser). Geht beim Erhitzen auf 225° in das Salz der Dibromdiisäthionsäure (s. u.) über.

Acetylderivat $C_4H_7O_5BrS = C_2H_3O.O.CH_2.CHBr.SO_3H$. Kaliumsalz $C_4H_6O_5BrS.K$. *B.* Man erhitzt bromoxyäthansulfosaures Kalium mit Essigsäureanhydrid (K.). — Kleine glänzende Nadeln aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Dibromdiisäthionsäure $C_4H_8O_7Br_2S_2 = O(CH_2.CHBr.SO_3H)_2$. Das Kaliumsalz $O(CH_2.CHBr.SO_3K)_2$ entsteht beim Erhitzen von bromoxyäthansulfosaurem Kalium auf 225° (K.).

* **Säuren** $C_2H_6O_7S_2$ (*S. 380*). 2) ****Aethionsäure*** $HO.SO_2.O.CH_2.CH_2.SO_3H$ (*S. 380*).

Bromäthionsäure $C_2H_5O_7BrS_2 = CH_2(O.SO_3H).CHBr.SO_3H$. *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Erhitzen von bromäthylensulfosaurem Baryum mit Schwefelsäure auf 75°. (KOHLER, *Am.* **21**, 364). — $Ba.C_2H_3O_7BrS_2$. Farblose Platten. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in $BaSO_4$ und $CH_2OH.CHBr.SO_3H$.

Bromoxyäthantrisulfonsäure $C_2H_5O_{10}BrS_3 = CH(OH)(SO_3H).CBr(SO_3H)_2$. *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Erhitzen von bromäthylensulfosaurem Baryum mit überschüssiger Schwefelsäure auf 125° und Erwärmen mit Baryumcarbonat (KOHLER, *Am.* **21**, 365). — Baryumsalz: $CH(OH)(SO_3ba).CBr(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Glänzende Platten. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in $BaSO_3$ und das Baryumsalz der Bromaldehyddisulfosäure.

3. *Derivate des Propylalkohols (*S. 381*).

γ-Oxypropansulfosäure $C_3H_8O_4S = HO.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Kochen von Allylalkohol mit concentrirter $KHSO_3$-Lösung, neben Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1863; vgl. auch MÜLLER, *B.* **6**, 1442). Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Propylalkohol (MÜLLER). Durch Reduction des Sulfonsäurepropionaldehydes mit Kaliumamalgam (MÜLLER, MARCKWALD, FRAHNE). — Syrup. — $C_3H_7O_4S.K$. Blättchen aus 90%igem Alkohol. Zerfliesslich.

4. *Derivate der Butylalkohole (*S. 381*).

* **Butanolsulfonsäuren** $C_4H_{10}O_4S$ (*S. 381*). 2) ***2-Methylpropanol(2)-Sulfonsäure(1)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2SO_3H$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 5 g Bromtrimethylcarbinol $(CH_3)_2C(OH).CH_2Br$ mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ (GARZINO, *J.* **1889**, 1327). — Na.Ā. Glänzende Blättchen (aus Alkohol).

6. *Derivate der Alkohole $C_6H_{14}O$ (*S. 381*).

3) ***2-Methylpentanol(4)-Disulfosäure(2,4)*** $C_6H_{14}O_7S_2 = (CH_3)_2C(SO_3H).CH_2.C(SO_3H)(OH).CH_3$ *s. Spl. zu S. 1008 bei Mesityloxyd.*

7. Sulfonsäure $C_{15}H_{26}O_4S = C_{15}H_{25}O.SO_3H$.

B. Bildet sich aus Coaksofengas beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure unter Druck (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **56**, 261). — Weisse, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. — Salze: Die Alkalisalze schäumen mit Wasser, emulgiren Fette und lösen Phenole zu neutralen Lösungen. $C_{15}H_{25}O_4S.NH_4 + 2H_2O$. Weisse Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. — Na.Ā $+ 6H_2O$ Seidenglänzende Schuppen aus Wasser. — Die Erdalkalimetallsalze sind in

kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiren in Nadeln aus heissem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. — Die Schwermetallsalze sind in Wasser sehr wenig löslich. — $Fe.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Farblos, färbt sich bald gelb. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Bläulich.

VIII. *Selen- und Tellur-Derivate (*S. 382—384*).

A. *Selenide und Telluride (*S. 382—383*).

2. *Aethylselenverbindungen (*S. 382*).

***Aethylselenid** $C_4H_{10}Se = (C_2H_5)_2Se$ (*S. 382*). Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* **24** II, 398. Bei der Einwirkung von Silberacetat auf Aethylselenidbromid entsteht Triäthylseleninbromid (CARRARA, *G.* **24** II, 177).

***Aethyldiselenid** $C_4H_{10}Se_2 = (C_2H_5)_2Se_2$ (*S. 382*). Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* **24** II, 398.

IX. *Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 384—537*).

A. *Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren) (*S. 384—498*).

Dampfspannkraft der Säuren $C_nH_{2n}O_2$: G. KAHLBAUM, Studien über Dampfspannkraftmessungen, Basel 1893. — {*Bestimmung der Affinitätsgrössen der Säuren* (*S. 387*): LELLMANN, SCHLIEMANN, *A.* **270**, 208;} **274**, 150. — *Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit der Säuren*: MAGNANINI, *G.* **23** I, 197.

Die *Elektrolyse der Kaliumsalze* in wässeriger angesäuerter Lösung erfolgt nach den Gleichungen: 1. $2C_nH_{2n+1}CO_2H = 2C_nH_{2n+1}CO_2 + H_2$. 2. $2C_nH_{2n+1}CO_2 + H_2O = 2C_nH_{2n+1}CO_2H + O$. 3. $2C_nH_{2n+1}CO_2 = C_{2n}H_{4n+2} + 2CO_2$. 4. $2C_nH_{2n+1}CO_2 = C_nH_{2n+1}CO_2C_nH_{2n+1} + CO_2$. 5. $2C_nH_{2n+1}CO_2 + O = 2C_nH_{2n} + H_2O + 2CO_2$. Vgl. PETERSEN, *C.* **1897** II, 518. — Unter den Endproducten der *Einwirkung von trockenem Jod auf trockene Silbersalze* R.CO.OAg befinden sich die Ester R.CO.O.R (SIMONINI, *M.* **14**, 86); es entsteht also Methylacetat aus essigsaurem Silber, Propylbutyrat aus buttersaurem Silber u. s. w.

Versuche über das *Sieden* und die *Krystallisationsbedingungen* der Lösungen von Alkalisalzen der höheren Fettsäuren und Oelsäuren (*Seifenlösungen*): vgl. KRAFFT, *B.* **32**, 1584, 1596. — Ueber *Regelmässigkeiten* im *Krystallwassergehalt* der Calciumsalze: vgl. SALZER, *C.* **1899** I, 162. — *Löslichkeit der Calcium- und Silber-Salze der Säuren* $C_nH_{2n}O_2$: LIEBEN, *M.* **15**, 404.

Quantitative Bestimmung organischer Säuren, gasvolumetrisch: KUX, *Fr.* **32**, 129.

Trennung homologer Fettsäuren: vgl. WECHSLER, *M.* **14**, 464; CROSSLEY, *Soc.* **71**, 580; HOLTZMANN, *Ar.* **236**, 426.

Säureester. *Darst.* Statt das Gemisch von Alkohol und Säure mit HCl zu sättigen, ist es vortheilhafter, die Säure mit absolutem Alkohol zu erhitzen, der 3% gasförmigen Chlorwasserstoff enthält (FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3253). Noch bequemer ist die Anwendung von (5—10%) Vitriolöl, statt der Salzsäure (F., SP.).

Methylester entstehen beim Zusammenbringen der Säuren mit Diazomethan (PECHMANN, *B.* **28**, 857): $R.COOH + CH_2N_2 = R.CO_2.CH_3 + N_2$.

Mehrwerthige Alkohole werden durch Säurechloride bei Gegenwart von Pyridin leicht acylirt; die Methode gestattet auch die Darstellung von partiell acylirten Verbindungen (EINHORN, HOLLAND, *A.* **301**, 95).

Bildung von Estern *tertiärer Alkohole* aus C_nH_{2n}, Säuren und $ZnCl_2$ s. S. 70.

Zur *Theorie der Esterbildung* vgl.: WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 130; PETERSEN, *Ph. Ch.* **16**, 386; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3226; **29**, 2208.

* *Esterbildung substituirter Essigsäuren.* Bei dem Vergleich der Geschwindigkeit, mit welcher substituirte Essigsäuren in Gegenwart von Salzsäure (katalytisches Verfahren) esterificirt werden, zeigen sich ganz andere Verhältnisse, als bei dem autokatalytischen Verfahren, auf das sich die *Untersuchungen von MENSCHUTKIN (*S. 389—391*) beziehen. Alle substituirten Essigsäuren zeigen hierbei nämlich kleinere Esterificationsconstanten, als die Essigsäure selbst. Nur die Constitution der Säure (nicht ihre Acidität) erweist sich von Einfluss, und zwar anscheinend in dem Sinne, dass die Substituenten die Esterbildung um so mehr hindern, je grösser und je zahlreicher sie sind. Die Gesetzmässigkeit,

dass die Esterification der trisubstituirten Essigsäuren schwerer erfolgt als diejenige der di- und monosubstituirten Säuren, gilt indess nur für den Fall der Gleichartigkeit der Substituenten; dagegen hat z. B. Trimethylessigsäure eine grössere Esterificationsconstante als Dichlor- oder Diphenyl-Essigsäure (Sudborough, Lloyd, *Soc.* **75**, 467).

Geschwindigkeit der Esterbildung von halogensubstituirten Essigsäuren: Lichty, *C.* **1895** I, 523; **1896** II, 470; Warder, *C.* **1897** I, 152.

Für die *Geschwindigkeitsconstanten* k der Esterbildung und k′ der Esterverseifung findet man die gleichen Werthe, ob man von der Esterbildung oder von der Esterverseifung ausgeht: Knoblauch, *Ph. Ch.* **22**, 268.

Geschwindigkeit der Verseifung durch HCl und KOH: Dyken, *R.* **14**, 106. {Einfluss verschiedener Basen (Natron, Baryt) und der Temperatur auf die Verseifung von Estern: Reicher, *A.* **232**, 103;} Hemptinne, *Ph. Ch.* **13**, 561. {Mathematische Formel zur Berechnung der Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureäthylester durch Natronlauge: Warder, *Am.* **5**, 340;} Hemptinne, *Ph. Ch.* **13**, 493; Löwenherz, *Ph. Ch.* **15**, 389.

Einfluss des Druckes auf die Verseifung von Methylacetat durch starke und schwache Säuren und Basen: Bogojawlensky, Tammann, *Ph. Ch.* **23**, 13.

Elektrische Leitfähigkeit der Ester: Bartoli, *G.* **24** II, 156.

Physiologische Wirkung der Ester: vgl. Vogel, *Pflüger's Archiv* **67**, 141.

I. *Ameisensäure $CH_2O_2 = H.CO_2H$ (*S. 392—398*). *V.* Ueber das Vorkommen im Pflanzenreiche vgl. Lieben, *M.* **19**, 333. — *B.* Bei der Destillation von Kohlenhydraten mit verdünnten Säuren: vgl. Lieben, *M.* **19**, 347. Aus CO und H_2O oder aus CO_2 und H_2 mittels der dunkeln elektrischen Entladung (Losanitsch, Jovitschitsch, *B.* **30**, 136; vgl. Hemptinne, *C.* **1897** II, 1044). Ammoniumformiat entsteht beim Durchleiten von CO und NH_3 durch mit porösen Körpern gefüllte, auf 80—150° erhitzte Röhren (de Lambilly, D.R.P. 78573; *B.* **28** Ref., 308). Durch Einwirkung von Alkalien auf Acetaldehyddisulfosäure, neben Methionsäure (Schröter, *B.* **31**, 2190). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (Scala, *C.* **1898** I, 439). — *Darst.* Rauchende Schwefelsäure wird mit Acetylen gesättigt, mit Wasser verdünnt und mit Barytwasser oder Kalkmilch im Ueberschuss gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich Baryumsulfat und Baryummethionat aus, in der Lösung ist ameisensaures Baryum enthalten (Schröter, *A.* **303**, 131). {Um concentrirte Ameisensäure zu erhalten, destillirt man die käufliche Säure im Vacuum bei höchstens 75° mit} weniger Vitriolöl, als erforderlich wäre, um mit dem vorhandenen Wasser das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ zu bilden {Maquenne, *Bl.* **50**, 672}. — Darstellung von Formiaten: Durch Einwirkung von CO auf erhitztes Alkali (bezw. auf alkalische Erde) unter erhöhtem Druck: Goldschmidt, D.R.P. 86419; *B.* **29** Ref., 461.

Siedepunkt bei verschiedenem Druck: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **13**, 33.

Specifisches Gewicht der wässerigen Ameisensäure:

Gewichtsprocente Ameisensäure	$D^{20}{}_4$	Gewichtsprocente Ameisensäure	$D^{20}{}_4$
10,00 %	1,0247	60,00 %	1,1425
20,00 „	1,0489	70,00 „	1,1656
30,00 „	1,0730	80,00 „	1,1861
40,00 „	1,0964	90,00 „	1,2045
50,00 „	1,1208		

(Richardson, Allaire, *Am.* **19**, 150). — Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. — Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 591. — Mol. Verbrennungswärme = 61,7 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [6] **28**, 137). — Kryoskopisches Verhalten in Dimethylanilin-Lösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 64. — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. — Dielektricitätsconstante bei niedriger Temperatur: Dewar, Fleming, *C.* **1897** II, 564.

Elektrolyse: Petersen, *C.* **1897** II, 518. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 683. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: Hemptinne, *Ph. Ch.* **25**, 292. Ameisensäure zersetzt sich beim Erhitzen auf 150—160° unter Abspaltung von CO (Engler, Grimm, *B.* **30**, 2921). Liefert beim Erhitzen mit α-alkylirten Hydroxylaminen Aether der Formhydroxamsäure (Nef, Biddle, *B.* **31**, 2721).

Quantitative Bestimmung der Ameisensäure. Bestimmung kleiner Mengen: Nicloux, *Bl.* [3] **17**, 839. — Bestimmung in Gegenwart von Essigsäure: {Man erwärmt . . . . Sublimatlösung . . . . (Scala, *G.* **20**, 394;} vgl. Lieben, *M.* **14**, 753). — Man übersättigt die saure Lösung mit Soda und titrirt mit $KMnO_4$-Lösung (Lieben, *M.* **14**, 747; vgl. Jones, *Am.* **17**, 540): $3K.CHO_2 + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2K_2CO_3 + KHCO_3 + H_2O$. —

10 ccm einer hinreichend verdünnten Lösung (bei reichem Gehalt an Essigsäure und geringem Gehalt an Ameisensäure muss auf 20—30%ige Lösung, bei grösserem Gehalt an Ameisensäure auf 2%ige Lösung verdünnt werden) werden mit 20—30 ccm einer 20%igen Mercuriacetatlösung und 70 ccm H_2O gekocht. Das nach dem Abkühlen ausfallende Mercuroacetat wird nach dem Trocknen in HNO_3 gelöst, durch Kochsalz Mercurochlorid ausgefällt, welches nun getrocknet und gewogen wird. Das Gewicht des Mercurochlorids, multiplicirt mit 0,0976, giebt das Gewicht der vorhandenen Menge Ameisensäure an (LEYS, *Bl.* [3] **19**, 472).

Salze. Brechungsvermögen: GLADSTONE, HIBBERT, *Soc.* **71**, 824. — *$NH_4.CHO_2$. Molekulare Verbrennungswärme 129,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). — Hydroxylaminsalz $NH_3O.CH_2O_2$. *B.* Aus ameisensaurem Baryum und schwefelsaurem Hydroxylamin (SSABANEJEW, *Ж.* **31**, 377; *C.* **1899** II, 32). In Wasser leicht lösliche Nadeln. — *$Na.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt mit $4H_2O$ in langen, orthorhombischen Nadeln (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 165). — *$Sr\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallisirt oberhalb 71,9° wasserfrei. Isomorphie mit den Formiaten des Ce, Ba und Pb: PLATHAN, *C.* **1898** II, 1009. — *$Ba\bar{A}_2$. 100 g absoluten Alkohols lösen 0,0063 g wasserfreies Salz (HABERLAND, *Fr.* **38**, 221). — *Zn-Salz. Unlöslich in absolutem Alkohol; dadurch geeignet zur Trennung von den Zinksalzen der homologen Säuren. — $Cr(CHO_2)_3.2[Cr(CHO_2)_2OH] + 4\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelgrüne Nädelchen (HÄUSSERMANN, *J. pr.* [2] **50**, 383). — $Cu(NH_3)_2Cl.CHO_2$. *Darst.* Man leitet Ammoniak in die mit 2 g Salmiak versetzte kochende alkoholische Lösung von 3 g Kupferformiat (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* **17**, 146). Blaue Prismen. — $Cu(NH_3)_2Br.CHO_2$. Blaue Nadeln (RICHARDS, SHAW, *Am.* **15**, 648).

1. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 395—397*).

***Methylester** $C_2H_4O_2 = CHO_2.CH_3$ (*S. 395*). Kp: 31,8°. D^0_4: 1,0031. $D^{11,5}_4$: 0,98597. Ausdehnung, Dampftension, kritische Temperatur: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1196. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 159. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 685.

***Aethylester** $C_3H_6O_2 = CHO_2.C_2H_5$ (*S. 395—396*). D^0_4: 0,94801. Kritische Temperatur; spec. Gewicht und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1203. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 276. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164. — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 295. Wird bei 300° in CO, CO_2, Aethylen, Wasserstoff und Wasser gespalten (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2921). Natrium wirkt auf eine Lösung in absolutem Aether nach der Gleichung ein: $CHO_2.C_2H_5 + Na = Na.CO_2C_2H_5 + H = Na.OC_2H_5 + CO + H$ (FREER, SHERMAN, *Am.* **18**, 581).

Propylester** $C_4H_8O_2 = CHO_2.C_3H_7$ (*S. 396*). 1) ****Normalpropylester (*S. 396*). D^0_4: 0,92868. $D^{16,65}_4$: 1,90950. Kritische Temperatur, Dampftension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1212. Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308.

Butylester** $C_5H_{10}O_2 = CHO_2.C_4H_9$ (*S. 396*). 2) ****Isobutylester (*S. 396*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308.

Amylester** $C_6H_{12}O_2 = CHO_2.C_5H_{11}$ (*S. 396*). 2) ****Isoamylester (*S. 396*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Zersetzt sich bei 300° in CO, CO_2, C_5H_{10}, Wasserstoff und Wasser (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2921).

3) ***Dimethyläthylcarbinolester*** $CHO_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenbringen von Trimethyläthylen mit Ameisensäure und $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 446). — Flüssig. Kp: 112—113°. D^0: 0,9086. D^{15}: 0,8961.

4) ***Methyläthylcarbincarbinolester*** $CHO_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Brechungs- und Drehungsvermögen s. GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 279.

2. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 397*).

Crotylformiat $C_5H_8O_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.O.COH$. Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 108—109°. D^0: 0,9301 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 248).

2. * Essigsäure $C_2H_4O_2$ = $CH_3.COOH$ (*S. 398—418*). *V.* In kleinen Mengen in grünen Pflanzentheilen, Baumblättern, Gras u. s. w. (LIEBEN, *M.* **19**, 333). — *B.* Bildung von Essigsäure aus Kohlehydraten: CROSS, BEVAN, *B.* **26**, 594. Entsteht in sehr geringer Menge bei Einwirkung von Glimmlichtentladung auf ein Gemisch von C_2H_4 und O (MIXTER, *C.* **1897** II, 404). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, *C.* **1898** I, 440). Aus Fibrin durch Streptococcen (EMMERLING, *B.* **30**, 1863).

Essiggährung. Ueber die Essigsäurebacterien: vgl. BEIJERINCK, HOYER, *C.* **1899** I, 854.

D^{15}: 1,0515. D^{86}: 1,0064. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Dampftension der Essigsäure: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 35. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 591. Die abnorme Gefrierpunktserniedrigung in Benzol rührt nicht von der Bildung fester Lösungen her (BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 610). Molekulare Verbrennungswärme: 209,4 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **27**, 318). Magnetisches Drehungsvermögen: 2,53 bei 21° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1236). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 392. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

Gefrierpunkte von Mischungen zwischen Essigsäure und Wasser bei einem Gehalt von

Gehalt		Gefrierpunkt
10,33 %	Wasser	+ 2,95°
16,38 „	„	— 3,94°
24,56 „	„	—12,80°
29,97 „	„	—18,10°
36,57 „	„	—23,87°
40,00 „	„	— 26,57°
44,14 „	„	—24,32°
52,97 „	„	—19,30°
61,73 „	„	—14,70°
74,60 „	„	— 8,98°
90,09 „	„	— 3,20°

(DE COPPET, *A. ch.* [7] **16**, 275; **18**, 142; vgl. DAHMS, *A. ch.* [7] **18**, 140.)

Bei Elektrolyse von essigsaurem Kalium in saurer wässeriger Lösung entstehen als Nebenproducte Aethylacetat und Aethylen (PETERSEN, *C.* **1897** II, 518). Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 682. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 292.

S. 399, Z. 5 v. u. statt: „CH_4" lies: „C_2H_6".

Essigsäure reducirt bei langem Kochen beträchtliche Mengen von Chromsäure zu Chromoxydacetat (BASSETT, *Ch. N.* **79**, 157). Durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit Quecksilberoxyd und Alkali bildet sich Oxydimercuriessigsäure und ein Polymerisationsproduct derselben, während mit HgJ_2 eine Verbindung $JHg(OHg_2)C.COONa$ erhalten wird (s. Spl. zu S. 1526) (HOFMANN, *B.* **32**, 875). — Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 474.

Quantitative Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure: HABERLAND, *Fr.* **38**, 217.

Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen. Alle Acetylproducte lassen sich durch mässig verdünnte Schwefelsäure (von 66 % bis 33 %) verseifen, indem sie beim Erwärmen sich in derselben lösen und dabei die Essigsäure völlig abspalten. Oxydation der Substanz — kenntlich an dem Auftreten von schwefliger Säure — kann durch entsprechende Verdünnung der Schwefelsäure vermieden werden. Bei schwefelhaltigen Verbindungen füge man vor dem Zugeben der Schwefelsäure festes Cadmiumsulfat, bei halogenhaltigen Silbersulfat hinzu. Nach erfolgter Verseifung — man verwendet 0,2—0,4 g Substanz und 3 ccm 66 %iger Schwefelsäure, die eventuell noch mit dem gleichen Volumen H_2O verdünnt wird, — lässt man erkalten, setzt zur Bindung der Schwefelsäure 20 ccm einer Lösung von primärem Natriumphosphat hinzu, welche im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g krystallisirtes secundäres Natriumphosphat enthält, und destillirt dann im Vacuum die gebildete Essigsäure ab, die man durch Titriren bestimmt. Um sich von der völligen Verseifung zu überzeugen, prüft man durch nochmaliges Erhitzen mit Schwefelsäure, Versetzen mit Natriumphosphat und Destillation auf Essigsäure (WENZEL, *M.* **18**, 659).

Salze: * {Li.Ā + $C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 99° (LESCOEUR,} *A. ch.* [6] **28**, 248). — Na.Ā + NaO.Ā + H_2O (TAFEL, *B.* **27**, 824). — * Na.Ā + $C_2H_4O_2$ (LESCOEUR, *A. ch.* [6] **28**, 242). — * Na.Ā + 2$C_2H_4O_2$ (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **30**, 528; LESCOEUR, *A. ch.* [6] **28**, 241). — Wasserfreies Natriumacetat: Grobblättrige, krystallinische Masse. Schmelzp.: 319° (SCHAFFGOTSCH, *J.* **1857**, 18). D: 1,421 (BOEDEKER, *J.* **1860**, 17). — * $K.C_2H_3O_2$: Schmelzp.: 292° (SCH.). — * K.Ā + 2$C_2H_4O_2$. D: 1,47 (LESCOEUR, *A. ch.* [6] **28**, 246).

S. 401, Z. 27—26 v. u. streiche den Satz: „Wird zuweilen, in der Kälte, ...; vgl. Smit)".

*$Ba.(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Krystallisirt bei ca. 10° in monoklinen Krystallen mit $3H_2O$, bei 15—20° mit $1H_2O$ (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 412). 100 g absoluten Alkohols lösen 0,0385 g wasserfreies Salz (HABERLAND, *Fr.* **38**, 221). — *$Hg_2.\bar{A}_2$. Bildungswärme: VARET, *A. ch.* [7] **8**, 136). — $NHg_2.\bar{A}$. Pulver, erhalten aus Ammoniumacetat und gelbem HgO (BALESTRA, *G.* **22** II, 563). Aus Quecksilberacetat und Ammoniak erhielt BALESTRA zerfliessliche Prismen $NHg_2.\bar{A} + 3NH_4.\bar{A} + H_2O$.

Doppelsalze der essigsauren Thonerde mit essigsauren Alkalien. *B.* Durch Vermischen einer etwa 25%igen Lösung von basischem Thonerdeacetat der Formel $Al_2(CH_3COO)_4(OH)_2$ mit einer gleichwerthigen Menge eines Alkaliacetats (Natrium-, Kalium-, Ammoniumacetats): $Al_2(CH_3COO)_4(OH)_2 + CH_3COONa = Al_2Na(CH_3COO)_5(OH)_2$. Leicht löslich und haltbar (ATHENSTÄDT, D.R.P. 94851, *C.* **1898** I, 540). — *{$Tl.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 64° (LESCOEUR,} *A. ch.* [6] **28**, 249). — Thoriumsalz $(HO)_2Th(CH_3COO)_2 + H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Säuren (HABER, *M.* **18**, 690).

*Bleizucker $Pb.(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Brechungsquotient: GHIRA, *G.* **24** I, 320. — $Pb.\bar{A}_4$. Monokline (*Soc.* **69**, 215) Krystalle, erhalten durch Eintragen von Mennige in heissen Eisessig (HUTCHINSON, POLLARD, *Soc.* **69**, 212). Fängt bei 175° zu schmelzen an. Wird durch Wasser in PbO_2 und Essigsäure zerlegt. Leicht löslich in heissem Eisessig (ohne Zersetzung). Leicht löslich in $CHCl_3$. $D^{16,9}{}_4$: 2,228.

*Chromiacetat $Cr(C_2H_3O_2)_3$ (RECOURA, *C. r.* **129**, 158, 209). Existirt in vier isomeren Formen. Das normale Salz ist grün und in wässeriger Lösung sehr unbeständig. Schon nach einer halben Stunde beginnt die Umwandlung in die „anormalen“ Salze, in denen das Chromhydroxyd nicht mehr durch Natron fällbar ist. Die erste Phase ist in einigen Stunden vollendet, wobei die Lösung eine violette Farbe angenommen hat. Das jetzt in Lösung befindliche Salz enthält von den drei Essigsäureresten nur noch zwei in solcher Form, dass sie hinzugefügtes Alkali neutralisiren. Die zweite Phase der Umwandlung ist von einer Aenderung des violetten Farbentones der Lösung begleitet und in etwa zehn Tagen vollendet. Das dann in Lösung befindliche Salz besitzt nur noch einen reactionsfähigen Essigsäurerest. Das Gleiche gilt vom Product der dritten Umwandlungsphase, die sich in etwa einem Jahre vollzieht, und bei der die Farbe der Lösung wieder in grün übergeht. — Normales Chromiacetat $Cr(C_2H_3O_2)_3.5H_2O$. Erhalten in wässeriger Lösung durch Umsetzen äquivalenter Mengen des violetten Chromisulfats mit Baryumacetat oder durch Lösen frisch gefällten Chromhydroxyds in der äquivalenten Menge Essigsäure. Graulilafarbenes Pulver. Unlöslich in Essigsäure, löslich in Wasser zu einer gelbgrünen Flüssigkeit. — Anormales violettes einsäuriges Chromiacetat $Cr(C_2H_3O_2)_3.H_2O$ = Chromomonoesssigsäure $(Cr[C_2H_3O_2]_2)C_2H_4O_2$? Durch freiwilliges Verdunstenlassen der violetten Lösung des Chromiacetats über H_2SO_4 und Eisessig. Dünne, glänzende, durchsichtige, violette Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser zu einer violetten Flüssigkeit; verliert an der Luft langsam 1 Mol. Essigsäure.

*$Fe\bar{A}_3 + 2H_2O$. Die Lösung von reinem Ferriacetat zersetzt sich bei mittleren Temperaturen sehr langsam nach der Gleichung: $Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2.C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2$ (HERZ, *Z. a. Ch.* **20**, 16).

*$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber allmählich bei 100°, wobei partielle Zersetzung stattfindet (FÖRSTER, *B.* **25**, 3419). — *$Cu(NH_3)_2.(C_2H_2O_2)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. Hält $2^1/_2$ Mol. H_2O (F.). Krystallisirt aus starkem Alkohol wasserfrei in violetten Prismen oder Oktaëdern. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(NH_3)_2Cl.\bar{A}$. Blaue Schuppen, erhalten aus $CuCl_2$, Essigsäure, überschüssigem NH_3 und Alkohol (RICHARDS, SHAW, *Am.* **15**, 645). Wird durch Wasser zersetzt. — $Cu(NH_3)_2Cl\bar{A} + 3NH_4.\bar{A} + 7H_2O$. Glänzende, blaue Krystalle, erhalten durch Lösen von $CuCl_2$ in starkem überschüssigem, concentrirtem NH_3 und Neutralisiren mit Essigsäure (R., SH.). Löst sich unzersetzt in wenig Wasser, wird aber durch viel Wasser zersetzt. — $CuCl_2 + 2NH_4.\bar{A}$. Grüne Würfel (R., SH.). — *$Cu(NH_3)_2Br.\bar{A}$. *Darst.* Man löst 5 g $CuBr_2$, vermischt mit 10 ccm Alkohol, in concentrirtem NH_3, fügt 60—70 ccm Alkohol und 16 ccm concentrirte Essigsäure hinzu (R., SH.). Grosse, tiefblaue Krystalle, welche von Wasser in NH_4Br, $NH_4.C_2H_3O_2$ und $Cu(OH)_2$ zersetzt werden. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $Cu(NH_3)_2Br.\bar{A} + H_2O$. Glänzende, blaue Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* **17**, 148). — $Cu(NH_3)_2J.\bar{A}$. *Darst.* Man versetzt die Lösung von 12 g Kupferacetat in 50 ccm Ammoniak (D: 0,9) mit 30 ccm Essigsäure (von 57%), 6 g NH_4J und 50 ccm Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade (RICHARDS, OENSLAGER, *Am.* **17**, 298). Tiefblaue, glänzende Prismen. — $Cu_8(NH_3)_{16}J.\bar{A}_{15}$. Schwarze, hexagonale Krystalle (R., O.). — $Cu_2(NH_4).\bar{A}_5 + H_2O = 2Cu.\bar{A}_2 + NH_4.\bar{A} + H_2O$. Bläulichgrüne Kryställchen (R., O.).

*$Ag.C_2H_3O_2$. 100 g Wasser lösen bei 20° 1,0351, bei 25° 1,1224, bei 30° 1,2132 g Salz. Molekulare Lösungswärme: —4613 Cal. (GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **25**, 93).

1) * Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 407—411*).

* **Methylester** $C_3H_6O_2 = C_2H_3O_2.CH_3$ (*S. 407*). Schmelzp.: — 101,2°. Kp: + 32°—33° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). Kp: 57,1°. D^0_4: 0,95931. $D^{14,3}_4$: 0,94103. Kritische Temperatur, Dampftension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1208. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Latente Verdampfungswärme: 113,86 Cal. (JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 159. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 314; LÖWE, *W.* **66**, 394; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 685. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 295.

* **Aethylester** $C_4H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_2H_5$ (*S. 407—408*). *B.* Wurde in kleiner Menge bei einem Versuch erhalten, bei welchem Blut, mit Rohrzucker gesättigt, $^5/_4$ Jahre stehen blieb und Zersetzung durch Schimmelpilze erfolgte (SALKOWSKY, *H.* **27**, 316). — Schmelzp.: — 83,8° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). D^{25}: 0,89156 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 438). D^0_4: 0,92436. $D^{18,15}_4$: 0,90286. Kritische Temperatur: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1219. Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: (Y., TH.) Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 276. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Latente Verdampfungswärme: 102,14 Cal. (JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 161. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394. Beim Erhitzen mit 2 Atom-Gew. Brom auf 150° entsteht unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff Bromäthyl und Monobromessigsäure, aber nicht Bromessigester in merklicher Menge (EPSTEIN, *C. r.* **124**, 689). Mit Natrium und CS_2 entsteht Thiorufinsäuretriäthylester (vgl. EMMERLING, *B.* **28**, 2882).

* **Trichloräthylester** $C_4H_5O_2Cl_3$. 1) * ***2,2,2-Ester*** $CCl_3.CH_2.O.CO.CH_3$ (*S. 408*). Bei der Behandlung mit Zinkspähnen in Alkohol entsteht unsymmetrisches Dichloräthylen und ein Gas (wahrscheinlich Vinylchlorid) (FAWORSKY, JOCITSCH, *Ж.* **30**, 998; *C.* **1899** I, 777).

Nitroäthylester $C_4H_7O_4N = NO_2.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Nitroäthylalkohol und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (HENRY, *C.* **1899** I, 1154). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 118—119°. D^{11}: 1,2132.

2-Brom-2-Nitroäthylester $C_4H_6O_4NBr = C_2H_3O_2.CH_2.CHBr.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrobromäthanol (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{50}: 138—142°. D^{11}: 1,958.

* **Propylester** $C_5H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_7$ (*S. 408—409*). 1) * ***Normalpropylester*** (*S. 408*). Kp: 101,6°. D^0_4: 0,91016. $D^{17,6}_4$: 0,89082. Kritische Temperatur, Dampftension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1223. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394.

3-Jodpropylester $C_5H_9O_2J = CH_2J.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Acetat des Trimethylenchlorhydrins durch Jodnatrium in Methylalkohol (HENRY, *C.* **1897** II, 344). — Dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Kp_{38-40}: 112—115°. Kp_{757}: 207—210°. D^{13}: 2,112.

3-Nitropropylester $C_5H_9O_4N = NO_2.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Acetat des Trimethylenjodhydrins durch Einwirkung von $AgNO_2$ (HENRY, *C.* **1897** II, 337) — Farbloses, dickliches Oel von schwachem Geruch und stechendem Geschmack. Kp_{38}: 140° bis 142°. D^{16}: 1,191. **Unlöslich in Wasser.**

2) * ***Isopropylester*** (*S. 409*).

1-Nitropropanol(2)-Ester $C_5H_9O_4N = CH_3.CH(O.C_2H_3O).CH_2.NO_2$. Flüssig. D^{15}: 1,1670 (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 1000).

1-Brom-1-Nitropropanol(2)-Ester $C_5H_8O_4NBr = CH_3.CH(C_2H_3O_2).CHBr(NO_2)$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrobromisopropylalkohol (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Farblose, ölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. Kp_{48}: 139—141°. D^{11}: 1,820.

* **Butylester** $C_6H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_9$ (*S. 409*). 1) * ***Normalbutylester*** (*S. 409*). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394.

2-Nitrobutanol(1)-Ester $C_6H_{11}O_4N = CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Nitrobutylalkohol und Essigsäureanhydrid (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Flüssig. Kp_{35}: 130°. D^{21}: 1,0807.

2) * ***Isobutylester*** (*S. 409*). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394.

4) **Trimethylcarbinolester* (*S. 409*). *B.* Entsteht durch Zusammenbringen von (condensirtem) Methylpropylen mit Eisessig und $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 451).

*Amylester $C_7H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_{11}$ (*S. 409—410*). 2) **Isoamylester* (*S. 409*). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394.

3-Nitro-2-Methylbutanol(4)-Ester $C_7H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH.CH(NO_2).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus β-Nitroisobutylcarbinol und Essigsäureanhydrid (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Flüssig. Kp_{38}: 159—168°. D^{13}: 1,0896.

3) **Trimethyläthylester* (*Dimethopropylester*) $C_2H_3O_2.CH_2.C(CH_3)_3$ (*S. 409*). Flüssig. Kp: 126°. D^0: 0,86453 (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 366).

4) **Methyläthylcarbincarbinolester* $C_2H_3O_2.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)$ (aus optisch activem Amylalkohol von $[\alpha]_D$: —4,4°) (*S. 409*). n_D^{20}: 1,4012. $[\alpha]_D^{20}$: + 2,53° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 280).

8) **Dimethyläthylcarbinolester* $C_2H_3O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$ (*S. 410*). *B.* Beim Zusammenbringen von 25 g Trimethyläthylen mit 22 g Eisessig und 5 g $ZnCl_2$ bilden sich Krystalle $C_2H_3O_2.C_5H_{11} + 2ZnCl_2 + C_2H_4O_2$, aus denen Wasser Essigsäure-Dimethyläthylcarbinolester abscheidet (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 442).

*Heptylester $C_9H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_{15}$ (*S. 410*). 3) **Methylpentylcarbinolester* (*S. 410*). *B.* Aus Hepten(1) und Eisessig bei 200° (BÉHAL, DESGREZ, *B.* **25** Ref., 463).

*Oktylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_{17}$ (*S. 410*). 3) **Methylhexylcarbinolester* (aus Ricinusöl) (*S. 410*). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Caprylen und 5 Mol.-Gew. Eisessig bei 300° (BÉHAL, DESGREZ, *B.* **25** Ref., 463).

*Dekylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{21}$ (*S. 411*). 3) ***Diamylester.*** Kp_{50}: 132° bis 133°. Kp: 218—220° (corr.). D^0: 0,8701 (GUERBET, *C. r.* **128**, 1003).

Pentadekylester $C_{17}H_{34}O_2 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{31}$. Wachsartig. Schmelzp.: 10—11°. Kp_{70}: 230° (PANICS, *M.* **15**, 13).

*Cetylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$ (*S. 411*). Molekulare Verbrennungswärme: 2720,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 421).

*Cerylester (*S. 411*) $C_{28}H_{56}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{53}$. *B.* Aus Cerylalkohol und Essigsäureanhydrid (HENRIQUES, *B.* **30**, 1418). — Krystalle aus Benzin. Schmelzp.: 63,5°.

*Myricylester $C_{32}H_{64}O_2 = C_2H_3O_2.C_{30}H_{61}$ (*S. 411*). Schmelzp.: 73° (GASCARD, Privatmittheilung).

2) *Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 411—412*).

*Bromallylester $C_5H_7O_2Br$. 1) **3-Bromderivat* $C_2H_3O_2.CH_2.CH:CHBr$ (*S. 412*). Kp_{760}: 175—177° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 245).

2) ***2-Bromderivat*** $C_2H_3O_2.CH_2.CBr:CH_2$. *B.* Aus α-Epidibromhydrin und Kaliumacetat (LESPIEAU). — Flüssigkeit. Kp_{765}: 157—158°.

2,3-Dibromallylester $C_5H_6O_2Br_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CBr:CHBr$. Flüssig. Kp_{20}: 106° bis 109° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 261).

Crotylester $C_6H_{10}O_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.O.COCH_3$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp.: 128—129°. D^0: 0,9338. Schwer löslich in Wasser (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 249).

Allylcarbinolester $C_6H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. Kp_{750}: 125° (WAGNER, *B.* **27**, 2437). D^0: 0,934.

*Pentenylester $C_7H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_9$ (*S. 412*).

S. 412, Z. 22 v. o. statt: „Methylisopropylcarbinolacetat" lies: „Methylisopropenylcarbinolacetat".

4) ***Penten(2)-ol(5)-Ester*** $C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$ (?). Flüssig. Kp: 145—146°. D^0: 0,8326 (DEMJANOW, *Ж.* **25**, 671).

5) ***Methylallylcarbinolacetat*** $C_3H_5.CH(CH_3).O.C_2H_3O$. Kp_{743}: 133°. D^0: 0,911. D^{20}_0: 0,891 (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* **27**, 2434).

*Hexenylester $C_8H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}$ (*S. 412*). 6) ***Aethylallylcarbinolacetat*** $CH_2:CH.CH_2.CH(C_2H_5)O.C_2H_3O$. Flüssig. Kp: 150—152°. D^{18}: 0,891 (FOURNIER, *Bl.* [3] **11**, 125).

7) ***Cyclohexanolacetat*** $CH_2<\substack{CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2}>CH.O.C_2H_3O$. Oel. Kp: 175—177° (corr.) (BAEYER, *A.* **278**, 99).

*Acetate $C_9H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_{13}$ (*S. 412*). 2) ***Methyläthylallylcarbinolacetat*** $C_2H_3O_2.C(CH_3)(C_2H_5).C_3H_5$. Kp: 158—160°. D^8: 0,8943. D^{20}: 0,8798 (SAYTZEW, *Ж.* **24**, 470).

3) ***Isopropylallylcarbinolacetat*** $(CH_3)_2CH.CH(O.C_2H_3O).C_3H_5$. Flüssig. Kp: 160° bis 162°. D^{15}: 0,891. n_D: 1,423 (FOURNIER, *Bl.* [3] **11**, 360).

4) ***1-Methylcyclohexanol(3)-Acetat*** $C_2H_3O_2.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH(CH_3)}\rangle CH_2$. Fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{754}: 193—194° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 152).

*Acetate $C_{10}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_{15}$ (*S. 412*). 3) ***Allylisobutylcarbinolacetat*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(O.C_2H_3O).C_3H_5$. Flüssig. Kp: 179—181°. D^{15}: 0,887. n_D: 1,426 (FOURNIER, *Bl.* [3] **11**, 361). Kp_{760}: 178,5°. D^0: 0,889. $D^{20,5}_0$: 0,871 (WAGNER, *B.* **27**, 2435).

4) ***1,3-Dimethylcyclohexanol(5)-Acetat*** $C_2H_3O_2.CH\langle{}^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2.CH(CH_3)}\rangle CH_2$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 201—202° (corr.). $D^{21,0}_4$: 0,9226. n_D: 1,4370 (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 162).

Acetat $C_{11}H_{20}O_2$ der beiden Dihydroisophorole $C_2H_3O_2.C_9H_{17}$ s. S. 86.

*Acetate $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$ (*S. 412*). 2) ***Allylhexylcarbinolacetat*** $C_6H_{13}.CH(O.C_2H_3O).C_3H_5$. Flüssig. Kp: 222—224°. D^{15}: 0,879. n_D: 1,432 (FOURNIER, *Bl.* [3] **11**, 361). $Kp_{738,7}$: 224—225° (WAGNER, *B.* **27**, 2436).

3) ***Acetat des 1-Methyl-3-Isopropylcyclohexanols(5)*** s. S. 86.

4) ***α-Dekanaphtylacetat***. *B.* Entsteht neben zwei Dekanaphtylenen beim Erhitzen von Chlor-α-Dekanaphten mit Natriumacetat und Eisessig auf 210° (SUBKOW, *Ж.* **25**, 384). — Kp: 227—229°. D^0: 0,9269.

5) ***β-Dekanaphtylacetat***. *B.* Aus Chlor-β-Dekanaphten mit Natriumacetat und Eisessig bei 250° (RUDEWITSCH, *Ж.* **25**, 387; **30**, 596; *C.* **1899** I, 176.). — Kp: 237,5—239,5° (corr.). D^0: 0,9323.

3. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ (*S. 412—413*).

Brompropinolacetat $C_5H_5O_2Br = CBr:C.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Dibrompropin $CBr:C.CH_2Br$ und Kaliumacetat (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 270). Kp_{12}: 80—83°.

5. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (*S. 413—414*).

***Aethylenglykoldiacetat** $C_6H_{10}O_4 = C_2H_3O.O.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$ (*S. 413*). *B.* Durch 35-stdg. Kochen von 74 g Aethylenbromid mit 80 g Natriumacetat und 200 g Eisessig (SEELIG, D.R.P. 41507; *Frdl.* **I**, 577).

S. 413, Z. 27 v. u. statt: „A. ch. [3] 69, 328" lies: „A. ch. [3] 69, 338".

Diacetate** $C_7H_{12}O_4$. 1) ****Propylenglykoldiacetat $CH_3.CH(C_2H_3O_2).CH_2.C_2H_3O_2$ (*S. 413*). *B.* Entsteht aus Allylacetat und Eisessig bei 280° (BÉHAL, DESGREZ, *B.* **25** Ref., 463).

***Diacetate** $C_8H_{14}O_4 = C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$ (*S. 413*).

*S. 413, Z. 1 v. u. statt: Bl. **31**, 362" lies: „Bl. **41**, 362".*

Dibrombutylenglykoldiacetat, 3,4-Dibrombutandiol(1,2)-Diacetat $C_8H_{12}O_4Br_2 = CH_2Br.CHBr.CH(C_2H_3O_2).CH_2.C_2H_3O_2$. *B.* Aus $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ (Kp_{20}: 110°) und Brom (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 219). — Schmelzp.: 87°.

Isomer mit dieser Verbindung ist das Dibrombutylenglykoldiacetat, welches aus Erythritdibromhydrin durch Essigsäureanhydrid entsteht (GRINER). — Schmelzp.: 133°.

Nitrosoisobutylglykol-Diacetat (Diacetat des 2-Nitroso-2-Methylpropandiol(1,3)) $C_8H_{13}O_5N = (CH_3.CO.O.CH_2)_2C(NO)CH_3$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung und Oxydation des so erhaltenen (rohen) Diacetylhydroxylaminoisobutylglykol mit CrO_3 (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 225). — Farblose, derbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 53° (corr.). Zersetzt sich über 140°. Mit blauer Farbe in Alkohol, Aether leicht löslich, schwieriger in Ligroïn, sehr wenig in kaltem Wasser. Der Dampf riecht intensiv stechend.

Nitroisobutylglykol-Diacetat (Diacetat des 2-Nitro-2-Methylpropandiol(1,3)) $C_8H_{13}O_6N = (CH_3.CO.O.CH_2)_2(CH_3)C.NO_2$. *B.* Durch Kochen von Nitroisobutylglykol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 224). — Derbe Nadeln. Schmelzp.: 27—28°. Kp_{20}: 158°. Ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol, weniger in Ligroïn, kaum in Wasser.

*Acetate $C_9H_{16}O_4$ = $C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$ (*S. 414*). 1) ****Trimethyläthylenglykoldiacetat*** $(CH_3)_2C(O.C_2H_3O).CH(CH_3).O.C_2H_3O$ (*S. 414*). *B.* Aus dem entsprechenden Glykol und Essigsäureanhydrid unter Erhitzen (SLAWINSKI, *Ж.* **30**, 195; *C.* **1898** II, 544). — Flüssig. Kp: 198—202°.

2) ***2,2-Dimethylpropandiol(1,3)-Diacetat*** $(CH_3)_2C(CH_2.O.C_2H_3O)_2$. Oel. Kp: 85—86° (im Vacuum) (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 40). Kp_{740}: 212°. Kp_{20}: 108° (JUST, *M.* **17**, 79).

3) ***Ester des 2-Aethylpropandiol(1,3).*** Diacetat des 2-Nitroso-2-Aethylpropandiol(1,3) $C_9H_{15}O_5N = (CH_3.CO.O.CH_2)_2C(NO).C_2H_5$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung und Oxydation des so entstandenen (rohen) Diacetyl-Hydroxylamino-Aethylpropandiol mit CrO_3 (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 224). — Prismatische Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 71—72° (corr.). Geschmolzen blau. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester mit schöner, blauer Farbe. Schwer löslich in Ligroïn, verdünntem Methylalkohol, kaum löslich in Wasser; mit Alkohol- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig; der Dampf riecht stechend.

Diacetat des 2-Nitro-2-Aethylpropandiol(1,3) $C_9H_{15}O_6N = (CH_3CO.O.CH_2)_2C(NO_2).C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Nitro-Aethylpropandiol mit Essigsäureanhydrid (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 224). — Farb- und geruchlose Flüssigkeit, erstarrt nicht bei —10°. Kp_{22}: 168°. Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether.

*Diacetate $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$ (*S. 414*). 4) ***Pinakondiacetat, 2,3-Dimethylbutandiol(2,3)-Diacetat*** $(CH_3)_2C(O.C_2H_3O).C(O.C_2H_3O)(CH_3)_2$. *B.* Bei einjährigem Stehen von wasserfreiem Pinakon mit Essigsäureanhydrid (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 455). — Krystalle. Schmelzp.: 65°. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

5) ***2,2-Dimethylbutandiol(3,4)-Diacetat*** $(CH_3)_3C.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. Flüssig. Kp: 217—218° (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 475).

S. 414, Z. 17 v. o. statt: „Griner, thèse S. 73" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26****, 377".*

*Diacetate $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ (*S. 414*). 4) ***Oktandiol(4,5)-Diacetat.*** 2,3,6,7-Tetrabromderivat $C_{12}H_{18}O_4Br_4$ = $CH_3.CHBr.CHBr.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3)CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Durch Acetyliren von Dipropenylglykoltetrabromid (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 274). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol.

3,7-Dimethylnonandiol(2,8)-Diacetat $C_{15}H_{28}O_4 = CH_2.[CH_2.CH(CH_3).CH(O.C_2H_3O).CH_3]_2$. Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt an der Luft. Kp_{70}: 202—204°. Kp_{110}: 217—219° (KIPPING, *Soc.* **63**, 121).

6. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 414—415*).

*Butindiacetat $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ (*S. 414*). *B.* Aus α-3,4-Dibrom-Buten(1) $CH_2Br.CHBr.CH:CH_2$ (Schmelzp.: 53°) und Silberacetat bei 120° (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 218). — Kp_{20}: 110°.

Cyclopentandiol(1,2)-Diacetat $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(O.COCH_3)_2$. Ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeruch. Kp: 224—226° (MEISER, *B.* **32**, 2051).

Hexanon(5)-ol(1)-Acetat $C_8H_{14}O_3 = CH_3.CO.C_3H_6.CH_2.O.C_2H_3O$. Flüssig. Kp_{713}: 231—232° (i. D.) (LIPP, *A.* **289**, 193). — $C_8H_{14}O_3.NaHSO_3$. Atlasglänzende Blätter. Schwer löslich in Alkohol.

*Chinitdiacetat (Diacetat des Cyclohexandiol(1,4)) $C_{10}H_{16}O_4 = C_2H_3O_2.CH<^{CH_2.}_{CH_2.}{}^{CH_2}_{CH_2}>CH.C_2H_3O_2$ (*S. 414*). a) cis-Form. Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 34—36°. Kp_{25}: 145—147°. Kp_{710}: 245—250° (BAEYER, *A.* **278**, 93).

b) trans-Form. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Kp_{710}: 245—250°. Kp_{25}: 145—147° (BAEYER).

2,3-Dimethylpentanon(4)-ol(2)-Acetat $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(O.C_2H_3O).CH(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Entsteht neben tertiärem Essigsäureamylester und Methylmesityloxyd beim Stehen im Rohr von 1 Thl. Trimethyläthylen mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und wenig $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж.* **26**, 229). — Flüssig. Kp_{26}: 103—104°. Kp_{35}: 117—118°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt mit Kalilauge in Methylmesityloxyd und Essigsäure.

2,5-Dimethylhexanon(4)-ol(3)-Acetat $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH.CO.CH(O.C_2H_3O).CH(CH_3)_2$. Kp: 230—235° (URBAIN, *Bl.* [3] **13**, 1049).

Menthenglykoldiacetat $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH.C(O.C_2H_3O)<^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH(OC_2H_3O).CH_2}>CH.CH_3$. Flüssig. Kp_{21}: 165—172° (TOLOCZKO, *Ж.* **29**, 35).

7. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 415*).

S. 415, Z. 9 v. o. statt: „Griner, thèse S. 67" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26****, 371"*.

Dipropenylglykoldiacetat $C_{12}H_{18}O_4 = CH_3.CH:CH.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).CH:CH.CH_3$. Kp_{29}: 149—150°. Kp: 245° unter partieller Zersetzung. D^0: 1,0170 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 268).

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$ siehe S. 96.

8. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 415*).

Acetat $C_{22}H_{38}O_3 = (C_2H_3O_2).C_{20}H_{35}O$ siehe S. 97, Z. 11 v. o.

8a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$

Hexadiindioldiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CO.O.CH_2.C:C.C.C:C.CH_2.O.CO.CH_3$. Schmelzp.: 35° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 284).

9. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (*S. 415—416*).

***Monoacetin** $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5(O.COCH_3)(OH)_2$ (*S. 415*). *Darst.* s. Triacetin. Nicht ganz rein gewonnen; enthält noch Monoacetyldiglycerin. — Farblose, dicke Flüssigkeit. D^{15}_{15}: 1,2212. Kp_{2-3}: 130—132°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei Gegenwart von Wasser ziemlich schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol (GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 422; **57**, 116). Liefert bei der Destillation unter 40 mm Druck Diacetyldiglycid (s. u.). Verseifungsgeschwindigkeit s. GEITEL, *J. pr.* [2] **57**, 117.

***Diacetin** $C_7H_{12}O_5 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2(C_2H_3O_2)$? (*S. 415*). *Darst.* s. Triacetin. Das nach der Vorschrift von SEELIG dargestellte Präparat enthält Triacetin (GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 421). — Farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit. D^{15}_{15}: 1,1788. Kp_{40}: 175—176° (i. D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei Gegenwart von Wasser schwer löslich in Aether, sehr wenig löslich in Benzol (GEITEL, *J. pr.* [2] **57**, 116). Verseifungsgeschwindigkeit s. GEITEL, *J. pr.* [2] **57**, 118.

***Triacetin** $C_9H_{14}O_6 = CH_2(O.COCH_3).CH(O.COCH_3).CH_2(O.COCH_3)$ (*S. 415*). *B.* Wird neben Diacetin und Monoacetin beim längeren Kochen von Glycerin mit Eisessig gewonnen; man nimmt das Reactionsproduct mit etwa dem gleichen Volumen Wasser auf und schüttelt wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus; diese Fractionen nimmt man mit Benzol auf und wäscht mehrfach mit Wasser; Triacetin befindet sich im Benzol, Diacetin in den Waschwässern der Benzol-Lösung, Monoacetin in den mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Flüssigkeiten, die nebenher noch Monoacetyldiglycerin und Triacetyldiglycerin enthalten (GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 420). — Reines Triacetin bildet eine farblose Flüssigkeit. D^{15}_{15}: 1,1606. Kp_{40}: 172—172,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 168. Verseifungsgeschwindigkeit: GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 429; **57**, 118.

Monoacetyldiglycerin $C_8H_{16}O_6 = C_3H_5(OH)_2.O.C_3H_5(O.COCH_3).OH$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von siedendem Eisessig auf Glycerin und wird aus den Antheilen gewonnen, die aus Wasser am schwersten in Aether übergehen (GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 423). — Farblose Flüssigkeit. D^{15}: 1,2323. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

Triacetyldiglycerin $C_{12}H_{20}O_8 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_2.O.C_3H_5(C_2H_3O_2).OH$. *B.* Wird bei der Einwirkung von siedendem Eisessig auf Glycerin in geringer Menge erhalten (GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 428). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{40}: 178—179°. D: 1,1912.

***Polymeres Glycidacetat, Diacetyldiglycid** $C_{10}H_{16}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O \diagdown}{\diagdown O \diagup}C_3H_5(C_2H_3O_2)$ (*S. 415*). *B.* Aus Monoacetin bei der Destillation unter 40 mm Druck (GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 425). — Flüssig. Kp: 182—183°. D^{15}_{15}: 1,2025.

Triacetate** $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_7(O.C_2H_3O)_3$ (*S. 416*). 2) ***Butantriol(1,2,4)-Triacetat $C_2H_3.O_2.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. Kp_{17}: 163° bis 164°. D^0: 1,155 (WAGNER, *B.* **27**, 2437).

3) ***Derivate des 2-Methylolpropandiol(1,3)-Triacetats*** $CH(CH_2.O.C_2H_3O)_3$.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{15}O_7N = NO.C(CH_2.O.C_2H_3O)_3$. *B.* Durch Oxydation von Triacetoxylisobutyl-β-Hydroxylamin mit CrO_3 (Piloty, Ruff, *B.* **31**, 223). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 73°. Zersetzt sich über 110°. In flüssiger oder gelöster Form tief blau gefärbt. Etwas löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, Eisessig, Aether; etwas flüchtig mit Alkohol- und Aether-Dämpfen; der Dampf riecht äusserst stechend. Die unter Kühlung bereitete Benzollösung bleibt einige Minuten farblos und scheint dem kryoskopischen Verhalten zufolge die bimolekulare Verbindung zu enthalten (Piloty, *B.* **31**, 456). Wird von siedendem Wasser kaum verändert. Beim kurzen Erwärmen mit Salzsäure bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure und Formaldehyd eine in Wasser lösliche Verbindung.

Nitroderivat $C_{10}H_{15}O_8N = NO_2.C(CH_2.O.C_2H_3O)_3$. *B.* Beim Kochen von Nitroisobutylglycerin mit Essigsäureanhydrid (Piloty, Ruff, *B.* **31**, 221). — Rhombische Prismen aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.: 74—75°. Fast unlöslich in Wasser, Ligroïn, schwer löslich in Aether, ziemlich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

* **Triacetate** $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$ (*S. 416*). 4) ***2-Methyl-2-Methylolpropandiol(1,3)-Triacetat*** $CH_3.C(CH_2.O.C_2H_3O)_3$. Syrup. Kp: 165° (im Vacuum) (Hosaeus, *A.* **267**, 77).

* **Hexenylglycerintriacetate** $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$ (*S. 416*). 4) ***Hexantriol(1,2,4)-Triacetat*** $C_2H_5.CH(O.C_2H_3O).CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. Flüssig. Kp: 273—276°. Kp_{20}: 168—169°. D^{21}: 1,086 (Fournier, *Bl.* [3] **13**, 122).

Heptenylglycerintriacetate $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_{13}(C_2H_3O_2)_3$. 1) ***2-Methylhexantriol(3,5,6)-Triacetat*** $(CH_3)_2CH.CH(O.C_2H_3O).CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. Flüssig. Kp: 276—280°. Kp_{20}: 176—178°. D^{24}: 1,071 (Fournier, *Bl.* [3], **13**, 123).

2) ***3-Methylhexantriol(3,5,6)-Triacetat*** $CH_3.CH_2.C(CH_3)(O.C_2H_3O).CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser (Saytzew, *Ж.* **24**, 471).

* **Triacetate** $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_{15}(C_2H_3O_2)_3$ (*S. 416*). 3) ***2-Methylheptantriol(4,6,7)-Triacetat*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. Kp: 288—290° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{20}: 179—180°. D^{24}: 1,049 (Fournier, *Bl.* [3] **13**, 124).

Triacetat $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{19}(C_2H_3O_2)_3$ s. S. 100 sub Nr. **8**, 3.

4-Methyldekantriol(1,2,4)-Triacetat $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{21}(C_2H_3O_2)_3$. Flüssig (Bojanus, *Ж.* **24**, 473).

10a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_3$.

Acetat des Pentandion(2,4)-ol(3) $C_7H_{10}O_4$, *s. Diacetylcarbinolacetat, Hptw. Bd. I, S. 1018.*

11. *Ester der vieratomigen Alkohole (*S. 416*).

Erythrittetraacetat, Butantetrol(1,2,3,4)-Tetracetat $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Aus den beiden isomeren Dibrombutylenglykoldiacetaten (S. 146) mit Silberacetat bei 160° (Griner, *Bl.* [3] **9**, 219. — Schmelzp.: 85°.

Diacetylisobutylglycerinanhydrid $C_8H_{12}O_5 = \begin{matrix}CH_2\\ \vdots \\ O\end{matrix}\!\!>C[CH_2.C_2H_3O_2]_2$. *B.* Bei der Destillation im Vacuum des bei der Einwirkung von $NaNO_2$ auf salzsaures Triacetyl-Methylolaminopropandiol entstehenden Oeles (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 2066). — Dicke, farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp_{20}: 174—176°.

S. 416, Z. 22 v. u. statt: „Griner, thèse S. 75" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26****, 379".*
S. 416, Z. 20 v. u. statt: „Griner" lies: „Griner, A. ch. [6] ***26****, 380".*

Dichloroktantetroltetracetat $C_{16}H_{24}O_8Cl_2 = C_8H_{12}Cl_2(O.CO.CH_3)_4$. *B.* Aus dem Dichlorhydrin $C_8H_{12}Cl_2(OH)_4$ des Oktanhexols(2,3,4,5,6,7) und Essiganhydrid in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 278). — Kleine Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 217°. Leicht flüchtig.

13. *Ester der sechsatomigen Alkohole (*S. 417—418*).

* **Dulcitdiacetat** $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$ (*S. 417*). *Optisch inactiv* (Crossley, *B.* **25**, 2564).

* **Dulcitandiacetat** $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$ (*S. 417*). *Optisch inactiv* (Crossley).

14. Ester der siebenatomigen Alkohole.

α-Glykoheptitheptacetat $C_{21}H_{30}O_{14} = C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$. Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—115° (FISCHER, *A.* **220**, 82).

Anhydroenneaheptitpentaacetat $C_{19}H_{28}O_{11} = C_9H_{13}O(C_2H_3O_2)_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 84° (APEL, TOLLENS, *B.* **27**, 1089; *A.* **289**, 49).

3. * Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5.CO_2H$ (*S. 418—420*). *B.* Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse von Kaliumäthylmalonatlösung (am + Pol) und Kaliumacetatlösung (am − Pol) (MILLER, HOFER, MEYER, *B.* **28**, 2438). Aus Fibrin durch Streptococcen (EMMERLING, *B.* **30**, 1863). Bei der Oxydation von Eiweiss mit $KMnO_4$ (BERNERT, *H.* **26**, 290). — Erstarrungstemperatur: −24,5° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 24). Schmelzp.: −22° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233; MASSOL, *Bl.* [3] **13**, 759). Siedepunkt bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 36; LANDOLT, *Ph. Ch.* **11**, 641. $D^{20,3}$: 0,9937. D^{91}: 0,9480. Magnetisches Drehungsvermögen: 3,46 bei 20,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1236). D^{14}_4: 0,9985. $D^{78,8}_4$: 0,9292. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 164; **14**, 187. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 592. Neutralisationswärme: 12,95 Cal. (durch KOH) (MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 182). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 393. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption für die reine Säure und spec. Gewicht, Brechungsindex sowie Dielektricitätsconstante für die Mischungen mit Wasser: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 683. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 294. Bei Elektrolyse des Kaliumsalzes in wässeriger, angesäuerter Lösung entsteht auch Aethylpropionat (PETERSEN, *C.* **1897** II, 518). Bei der Elektrolyse der Lösung des Natriumsalzes mit Jodkaliumlösung entstehen CH_3J, C_2H_5J und jodsaures Natrium; bei der Elektrolyse mit $NaNO_2$-Lösung entsteht Nitroäthan(?). Eine wässerige Lösung der Säure zersetzt sich, in Gegenwart von Urannitrat, rasch an der Sonne in CO_2 und Aethan (FAY, *Am.* **18**, 286). Bei 50-stdg. Erhitzen von propionsaurem Kupfer mit Wasser auf 190° entsteht Milchsäure. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 474.

*S. 419, Z. 27 v. o. statt: „J. pr. [2] **32**, 418" lies: „J. pr. [2] **49**, 411".*

Salze: * Na.Ā. Löslichkeit in Amylalkohol: 0,7%, in Aceton: 0,05% beim Siedepunkt (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 433). — * $BaĀ_2 + H_2O$. 100 g absoluter Alkohol lösen 0,0803 g wasserfreies Salz (HABERLAND, *Fr.* **38**, 221). — $Pb.Ā_4$. Dünne Nadeln, erhalten aus Mennige und Propionsäure (HUTCHINSON, POLLARD, *Soc.* **69**, 224). Schmelzp.: 132°. — $Cu(NH_3)_2.Br.Ā$. Blaue Prismen (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* **17**, 149). — * Ag.Ā. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,8480, bei 25° 0,9059, bei 30° 0,9698 g Salz. Molekulare Lösungswärme: −3980 Cal. (GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **25**, 93).

* Methylester $C_4H_8O_2 = C_3H_5O_2.CH_3$ (*S. 420*). D^0_4: 0,93871. $D^{18,5}_4$: 0,9170. Kritische Constanten, Dampftension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1219. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160.

* Aethylester $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$ (*S. 420*). Specifisches Gewicht und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen, kritische Constanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1227. Brechungsvermögen: EYKMANN, *R.* **12**, 276. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LOEWE, *W.* **66**, 394.

* Propylester $C_6H_{12}O_2 = C_3H_5O_2.C_3H_7$ (*S. 420*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI.

Butylester $C_7H_{14}O_2 = C_3H_5O_2.C_4H_9$. 2) * ***Isobutylester*** (*S. 420*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160.

* Amylester $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2.C_5H_{11}$ (*S. 420*). 2) ***Methyläthylcarbincarbinolester*** $C_3H_5O_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$ (aus optisch activem Amylalkohol von $[\alpha]_D$: −4,4°). n_D^{20}: +1,4066. $[\alpha]_D^{20}$: +2,77° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 280). Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

3) ***Dimethyläthylcarbinolester*** $C_3H_5O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Aus Trimethyläthylen, Propionsäure und $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *Ж* **25**, 447). — Kp: 142—143,5°. D^0: 0,8769. D^{15}: 0,8545.

4) ***Dimethopropylester, 2,2-Dimethylpropanol(1)-Ester*** $C_3H_5O_2.CH_2.C(CH_3)_3$. Flüssig. Kp: 147—148°. D^0: 0,87327 (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 367).

Crotylpropionat $C_7H_{12}O_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.O.C_3H_5O$. Flüssig. Kp: 147—148°. D^0: 0,9339 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 251).

Aethylallylcarbinolester $C_9H_{16}O_2 = C_3H_5O.O.CH(C_2H_5).C_3H_5$. Kp: 168—170°. D^{18}: 0,884 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 885).

Allylisopropylcarbinolester $C_{10}H_{18}O_2 = C_3H_5O.O.CH(C_3H_5).CH(CH_3)_2$. Kp: 178° bis 180°. D^{18}: 0,882 (FOURNIER).

Allylisobutylcarbinolester $C_{11}H_{20}O_2 = C_3H_5O.O.CH(C_3H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 195° bis 197°. D^{18}: 0,874 (FOURNIER).

Hexen(3)-diol(3,4)-Dipropionat $C_{12}H_{20}O_4 = C_2H_5.C(O.C_3H_5O):C(O.C_3H_5O).C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Propionsäurechlorid in absolutem Aether (ANDERLINI, *G.* **25** II, 48, 129). — Flüssig. Kp_{10}: 108—109°. $D^{5,6}{}_4$: 1,00833 Brechungsvermögen: A. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Hexanol(3)-on(4).

4. *Buttersäuren $C_4H_8O_2$ (*S. 421—426*).

1) **Normale Butansäure* $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 421—424*). *B.* Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse der Lösung von Kaliumäthylmalonat + Kaliumpropionat (am + Pol) und Kaliumcarbonat (am — Pol) (MILLER, HOFER, MEYER, *B.* **28**, 2438), und neben Adipinsäureester bei der Elektrolyse von Kaliumäthylsuccinat und Kaliumacetat (am + Pol) und K_2CO_3-Lösung (am — Pol) (M., H., M., *B.* **28**, 2422). Aus Fibrin durch Streptococcen (EMMERLING, *B.* **30**, 1863). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, *C.* **1998** I, 440).

Ueber Buttersäuregährung vgl. BAIER, *C.* **1895** I, 697; SCHATTENFROH, GRASSBERGER, *C.* **1899** I, 1249.

S. 421, Z. 17 u. 19 v. u. statt „Bacillus subtilis" lies: „Heuinfus".

S. 421, Z. 16 v. u. nach („Fitz, B. **11**, *52") schalte ein: „vgl. Buchner, H.* **9**, *398".*

Schmelzp.: — 7,9° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 37. $D^{19,1}{}_4$: 0,9599. $D^{80,9}{}_4$: 0,8983. n_D^{20}: 1,39906 (SCHEIJ, *R.* **18**, 182). Molekulares Brechungsvermögen: 35,71 (EYKMANN, *R.* **12**, 164). Verbrennungswärme: 524,4 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 111). Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 592. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Elektrische Leitfähigkeit: KORTRIGHT, *Am.* **18**, 369. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 393. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

Bei Elektrolyse des K-Salzes in wässeriger angesäuerter Lösung entstehen Hexan, Propylbutyrat und Isopropylbutyrat (PETERSEN, *C.* **1897** II, 519). Buttersäure wird in einer aus Mineralstoffen bestehenden Nährlösung von Hefen, Spalt- und Spross-Pilzen als Kohlenstoffnahrung assimilirt und zwar sowohl in 0,2-, als 0,05%iger Lösung (BOKORNY, *C.* **1897** I, 327).

Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. {Man bindet die Säuren . . . . (LUCK, *Fr.* **10**, 185)}. Buttersaures Baryum darf nur bei 80° getrocknet werden (WILLCOX, *P. Ch. S.*, No. **156**, 202).

Salze: $^*Na.C_4H_7O_2$. Löslichkeit in Amylalkohol = 0,1%, in Aceton = 0,04% beim Siedepunkt. (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 433). — $^*Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Bei 0°—64° lösen 100 Thle. Wasser $20,31 - 0,135004.t + 0,0_38985.t^2$ Thle. wasserfreies Salz; bei 118°: 18,12 Thle., bei 127°: 19,82 Thle. Löslichkeitsminimum: gegen 70° (DESZATHY, *M.* **14**, 252). — $^*Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Enthält kein Krystallwasser (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 414). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° bis 40°: $37,42 - 0,088903.t + 0,0012226.t^2$; bei 40° bis 82°: $35,86 + 0,0259649\,(t-40) + 0,0032707.(t-40)^2$ Thle. wasserfreies Salz. Löslichkeitsminimum: bei 40° (DESZATHY). 100 g absoluter Alkohol lösen 0,1259 g wasserfreies Salz (HABERLAND, *Fr.* **38**, 221).

1. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 422—423*).

***Methylester** $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$ (*S. 422*). $D^0{}_4$: 0,92006. $D^{13,3}{}_4$: 0,90577. Kritische Constanten, Dampftension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1231. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160.

***Aethylester** $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$ (*S. 422*). Unter — 80° glasartig (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Brechungsvermögen: EYKMANN, *R.* **12**, 277. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LOEWE, *W.* **66**, 394.

***Propylester** $C_7H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_7$. 1) **Normalpropylester* (*S. 423*). *B.* Aus 30 g buttersaurem Silber mit 20 g Jod (und Porzellanscherben) bei 100° (SIMONINI, *M.* **14**, 84). — Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

***Butylester** $C_8H_{16}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$. 2) **Isobutylester* (*S. 423*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

***Amylester** $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$. 2) **Isoamylester* (*S. 423*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

3) ***Dimethyläthylcarbinolester*** $C_4H_7O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenbringen von Trimethyläthylen mit Buttersäure und $ZnCl_2$ (Kondakow, *Ж.* **25**, 448). — Kp: 164°. D^0: 0,8766. $D^{14,5}_0$: 0,8646.

4) ***Ester aus activem*** (α_D: —4,4°) ***Amylalkohol.*** Kp_{736}: 173—176°. D^{20}_4: 0,862. n_D: 1,4112 bei 20,4°. $[\alpha]_D$: + 2,69° bei 20° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 281). Kp_{765}: 178° bis 179° (i. D.). D^{20}: 0,869. $[\alpha]_D$: + 2,81° (Walden, *Ph. Ch.* **20**, 573; vgl. auch *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327).

5) ***Dimethopropylester, 2,2-Dimethylpropanol(1)-Ester*** $C_4H_7O_2.CH_2.C(CH_3)_3$. Flüssig. Kp: 165—166°. D^0: 0,87193 (Tissier, *A. ch.* [6] **29**, 368).

3. *Ester der mehratomigen Alkohole (*S. 423—424*).

*Dipropylacetylenglykoldibutyrat („Dibutyryl") $C_{16}H_{28}O_4 = \begin{matrix} C_3H_7.C.O.C_4H_7O \\ \vdots \\ C_3H_7.C.O.C_4H_7O \end{matrix}$ (*S. 424*). *Darst.* siehe: Basse, Klinger, *B.* **31**, 1217. — Kp_{13}: 119—130°. Kp_{22}: 155—165° (B., K.). Kp_{16}: 160—162°. D^{20}_4: 0,94324. Brechungsvermögen: Anderlini, *G.* **25** II, 131.

*Tributyrin $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$ (*S. 424*). *B.* Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Buttersäure im Vacuum bei gleichzeitigem Durchleiten eines schwachen Stromes trockener Luft zur Entfernung des gebildeten Wassers (Scheij, *R.* **18**, 189). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei — 70°. Kp_{10}: 186°. D^{20}_4: 1,0324. n_D^{20}: 1,48587.

2) ***Isobuttersäure*** $(CH_3)_2CH.CO_2H$ (*S. 424—426*). *B.* {Durch sehr häufiges Erhitzen einer wässerigen Lösung von n-buttersaurem Kalk entsteht etwas isobuttersaures Salz (Erlenmeyer, *A.* **181**, 126)}. Diese Umwandlung kann nicht als festgestellt betrachtet werden, vgl. Hutzler, V. Meyer, *B.* **30**, 2519; vgl. Erlenmeyer sen. *B.* **30**, 2956. — Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Dimethyloxalessigester, neben oxalsaurem Natrium (W. Wislicenus, Kiesewetter, *B.* **31**, 198). Bei längerem Erhitzen von Dimethylmalonsäure auf 190° (Just, *M.* **17**, 83). — Erstarrt nicht bei — 80° (Altschul, Schneider, *Ph. Ch.* **16**, 25). Schmelzp.: —79° (Massol, *Bl.* [3] **13**, 759). Kp bei verschiedenem Druck: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **13**, 45. — $D^{19,8}_4$: 0,9487. $D^{80,1}_4$: 0,8858. Molekulares Brechungsvermögen: 35,57 (Eykmann, *R.* **12**, 164). Gegenseitige Löslichkeit von Isobuttersäure und Wasser: Rothmund, *Ph. Ch.* **26**, 455. Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 594. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 45, 64. Dielektricitätsconstante: Jahn, Möller, *Ph. Ch.* **13**, 393. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. — Eine warme wässerige Lösung der Säure zersetzt sich an der Sonne, in Gegenwart von Urannitrat, in CO_2 und Propan (Fay, *Am.* **18**, 285). {Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation Diisopropylketon, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, eine bei 150—152° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit $C_7H_{12}O$ (Barbaglia, Gucci, *B.* **13**, 1572)} und Aethylisopropylketon(?) (Glücksmann, *M.* **16**, 901). Bei Elektrolyse des K-Salzes in wässeriger angesäuerter Lösung entsteht Diisopropyl und Isopropylisobutyrat (Petersen, *C.* **1897** II, 519). Esterificationsconstante: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **75**, 475. Isobuttersäure ist eine schlechtere Kohlenstoffquelle für Hefe, Spalt- und Spross-Pilze, als die normale Buttersäure, vermag aber die Ernährung der genannten Mikroben zu unterstützen (Bokorny, *C.* **1897** I, 327).

Nachweis neben Buttersäure: Isobuttersäure lässt sich, neben viel normaler Buttersäure, nachweisen durch Behandlung des Gemisches mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung, wobei sie in Acetonsäure übergeht (vgl. R. Meyer, *A.* **219**, 240), während die normale Säure verbrannt wird (Hutzler, V. Meyer, *B.* **30**, 2525; Erlenmeyer sen., *B.* **30**, 2960).

Salze: *Ag.Ā. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,9986, bei 25° 1,0442, bei 30° 1,1022 g Salz. Molekulare Lösungswärme: —2860 Cal. (Goldschmidt, *Ph. Ch.* **25**, 94).

*Methylester $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$ (*S. 425*). *B.* Durch Eintragen von Natrium in auf 110—120° erhitzten α-Dimethylacetessigester (neben γ-Acetyl-α-Dimethylacetessigsäuremethylester) (Conrad, Gast, *B.* **31**, 1340). — D^0_4: 0,91131. $D^{22,65}_4$: 0,88613. Dampftension: Young, Thomas, *Soc.* **63**, 1234.

*Aethylester $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$ (*S. 425*). Lässt sich von n-Buttersäureäthylester durch Behandlung mit etwas Oxalester und Natriumäthylat befreien (n-Buttersäureester condensirt sich mit Oxalessigester, Isobuttersäureester dagegen nicht) (Wislicenus, Kiesewetter, *B.* **31**, 197 Anm.). — Kp: 110—111°. Elektrische Leitfähigkeit: Bartoli, *G.* **24** II, 162).

*Amylester $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$ (*S. 425*). 2) ***Dimethyläthylcarbinolester*** $C_4H_7O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Wie das isomere Normalbutyrat (Z. 1 v. o.) (Kondakow, *Ж.* **25**, 448). — Kp: 153—155°. D^0: 0,8706. D^{19}: 0,8592.

3) ***Ester aus activem*** (α_D: —4,4°) ***Amylalkohol.*** Kp_{727}: 168—171°. D^{20}: 0,8569. $[\alpha]_D$: +3,05° (GUYE, *Bl.* [3] **11**, 1111). Kp_{765}: 170—171° (i. D.). D^{20}: 0,8619. $[\alpha]_D$: +3,10° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 574).

4) ***Dimethopropylester*** $C_4H_7O_2.CH_2.C(CH_3)_3$. Flüssig. Kp: 158—159°. D^0: 0,86957 (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 370).

Crotylisobutyrat $C_8H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.CH_2.CH{:}CH.CH_3$. Flüssig. Kp: 158—159°. D^0_0: 0,9067 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 252).

Oktoglykolmonoisobuttersäureester, 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3)-Ester(1) $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.O.C_4H_7O$. *B.* Durch Erhitzen von 15 g Isobutyraldehyd mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumacetatlösung auf 180° im Rohr (100 Stunden) (FOSSEK, *M.* **2**, 622; BRAUCHBAR, KOHN, *M.* **19**, 31). Durch wiederholtes abwechselndes Kochen und Entwässern mit Natriumsulfat eines Gemisches von 14,6 g Oktoglykol (S. 91, Z.13 v. u.) und 8,8 g Isobuttersäure (BR., K., *M.* **19**. 46). — Farbloses Oel von würzigem Geruch und bitter kratzendem Geschmack. Kp_{14}: 127°. Kp_{760}: 250° bis 252°. $D^{15,7}_{15,7}$: 0,9438. Wird durch alkoholisches Kali zu Isobuttersäure und Oktoglykol (S. 91) verseift, während Kochen mit Wasser keine Verseifung bewirkt. Bei Oxydation mit Permanganat entstehen die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_3$ und $C_{12}H_{24}O_5$ (?) (BR., K.).

Verbindung $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH.CO.C(CH_3)_2.CH_2.OC_4H_7O$ (?). *B.* Durch Oxydation von Oktoglykolmonoisobuttersäureester mit Kaliumpermanganat (BRAUCHBAR, KOHN, *M.* **19**, 53). — Farbloses Oel von intensivem, nicht unangenehmen Geruche. Kp_{17}: 135°. Daneben entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{24}O_5$ (?) vom Kp_{17}: 156—160°.

5. *Säuren $C_5H_{10}O_2$ (*S. 426—431*).

1) ****Normale Valeriansäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S.426*) *B.* Der Aethylester entsteht neben Adipinsäureester, bei der Elektrolyse der Lösung von 25 g propionsaurem Natrium und Kaliumäthylsuccinatlösung (am + Pol) und conc. K_2CO_3-Lösung (am — Pol), oder aus Kaliumäthylmalonat und Kaliumbutyrat (am + Pol) und Kaliumcarbonat (am — Pol) (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* **28**, 2434). — Schmelzp.: —58,5° (MASSOL, *Bl.* [3] **13**, 759). Kp bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 39. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 593. Molekulare Verbrennungswärme (flüssig) = 681,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 111. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 393. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. 0,01 % der Säure verhindert Wachsthum und Gährthätigkeit der Hefe nicht; in einer 0,05 %igen Lösung gedeihen manche Spaltpilze (in der Kälte), eine 0,2 %ige Lösung verlangsamt das Wachsthum derselben (BOKORNY, *C.* **1897** I, 327).

Salze: *$Zn.\bar{A}_2$. *Darst.* 100 g valeriansaures Natrium und 117 g Zinksulfat, beide in möglichst wenig Wasser vereinigt, werden zur Trockne gebracht und der pulverisirte Rückstand mit siedendem Alkohol erschöpft (VITALI, *C.* **1898** II, 373).

*Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$ (*S. 426*). Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* **66**, 394.

*Amylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.C_5H_{11}$ (*S. 426*). 2) ***Ester aus activem Amylalkohol.*** Kp_{733}: 195—197°. D^{20}_4: 0,860. n_D: 1,4162 bei 19,8°. $[\alpha]_D$: +2,52° bei 20° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 282). Kp_{727}: 196—199°. D^{15-20}: 0,8629 (GUYE, GUERCHGORINE, *C. r.* **124**, 231).

2) ****Isovaleriansäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 426—429*). *V.* Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 226). In Form von Estern im Liebstocköl (aus trockenen Wurzeln von Levisticum officinale) (BRAUN, *Ar.* **235**, 10). — *B.* Bei längerem Kochen von Amylalkohol mit Natriumamylat (GUERBET, *C. r.* **128**, 512). — Schmelzp.: —51° (MASSOL, *Bl.* [3] **13**, 759). Kp bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 47. Dampftension: LANDOLT, *Ph. Ch.* **11**, 642. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Wird durch Chlor bei 90° im Sonnenlicht in β-Stellung substituirt (MONTEMARTINI, *G.* **27** II, 368). Verhält sich gegen Hefen wie die normale Säure, vermag in 0,2- und 0,05-%iger Lösung Bacterien als Kohlenstoffnahrung zu dienen (BOKORNY, *C.* **1897** I, 327).

Quantitative Trennung von Essigsäure: CHAPMAN, *C.* **1899** I, 1298.

Salze: Löslichkeit des Natriumsalzes in Aceton: 1,8 % beim Kp (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 433).

1. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 428*).

*Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$ (*S. 428*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160.

*Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$ (*S. 428*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308.

*Propylester $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_7$ (*S. 428*). 1) ***Normalpropylester.*** Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160.

*Isobutylester $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2.C_4H_9$ (*S. 428*). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI.

*Amylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.C_5H_{11}$ (*S. 428*). 2) ***Dimethyläthylcarbinolester*** $C_5H_9O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Wie bei dem entsprechenden Acetat (S. 145) (KONDAKOW, *Ж.* **25**, 450). — Kp: 173—174°. D^0: 0,8729. D^{14}_0: 0,8608.
3) ***Ester des activen Amylalkohols.*** Kp_{727}: 190—190,5°. D^{15-20}: 0,8553 (GUYE, GUERCHGORINE, *C. r.* **124**, 231).

Diamylester $C_{15}H_{30}O_2 = C_5H_9O_2.C_{10}H_{21}$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von inactivem Amylalkohol (Isoamylalkohol) mit seinem Natriumderivat auf 150° bis 160° (GUERBET, *C. r.* **128**, 512, 1003). — Kp_{80}: 173—175°. Kp: 258—259°.

2. *Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (*S. 428*).

Crotylester $C_9H_{16}O_2 = C_5H_9O.O.CH_2.CH:CH.CH_3$. Kp: 178—179°. D^0: 0,9012 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 255).

Aethylallylcarbinolester $C_{11}H_{20}O_2 = C_5H_9O.O.CH(C_2H_5).CH_2.CH:CH_2$. Kp: 196° bis 198°. D^{18}: 0,873 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 885).

Allylisopropylcarbinolester $C_{12}H_{22}O_2 = C_5H_9O.O.CH(C_3H_5).CH(CH_3)_2$. Kp: 205° bis 207°. D^{18}: 0,870 (FOURNIER).

Allylisobutylcarbinolester $C_{13}H_{24}O_2 = C_5H_9O.O.CH(C_3H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 220° bis 222°. D^{18}: 0,867 (FOURNIER).

3. *Ester der mehratomigen Alkohole (*S. 428—429*).

*Diisobutylacetylenglykol-Diisovalerat („Diisovaleryl") $C_{20}H_{36}O_4 = \begin{matrix} C_4H_9.C.OC_5H_9O \\ C_4H_9.C.OC_5H_9O \end{matrix}$ (*S. 429*). *B.* {.... (KLINGER, SCHMITZ ....)}; vgl. auch: BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1222. Kp_{13}: 145—155° (B., KL.). Kp_8: 146—147°. $D^{24,5}_4$: 0,91878. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 132.

S. 429, Z. 23 v. o. statt: „A. ***166, 266****" lies: „A.* ***160****, 266".*

3) ****Methyläthylessigsäure*** $CH_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 429—430*). a) *inactive Säure. *V.* In kleiner Menge, an Alkohol gebunden, im Oel der Wurzel von Angelica Archangelica (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1815). — *B.* Bei der Reduction von 2-Methylbutanolid(1,4) mit HJ und rothem Phosphor (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1194). — *Darst.* vgl.: AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 166. — Erstarrt nicht bei —80°. Kp: 173—174°. D^{20}_{20}: 0,938 (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* **29**, 56). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 646. Lässt sich durch Umkrystallisiren des Brucinsalzes in d- und l-Methyläthylessigsäure zerlegen. — *$Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln, fettglänzende Schuppen. Krystallisirt auch mit 1 und $3H_2O$ (MILOJKOVIC, *M.* **14**, 705). In kaltem Wasser löslicher, als in heissem (C., S.). — *$Ag.\bar{A}$ (d,l-Salz, nicht rac. Salz). 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 20° 0,94 g Salz (MARCKWALD, *B.* **32**, 1091).

Ester aus activem Amylalkohol $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Kp: 185° bis 187°. D^{20}: 0,862. $[\alpha]_{D_4^{\prime}}$: + 2,83° (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **13**, 462).

b) d-Säure. *B.* Entsteht neben anderen Producten, wenn eine Lösung von Convolvulin in Barytwasser mit etwas H_2SO_4 gekocht wird (TAVERNE, *R.* **13**, 197; HÖHNEL, *C.* **1897** I, 419). Beim Erwärmen von Oxypentadekansäure mit rauchender HNO_3 (T.). Durch Spaltung der inactiven Säure mittels des Brucinsalzes, vgl. die l-Säure. Das Ag-Salz der d-Säure krystallisirt aus der Lösung eines Gemenges von d- und dl-Salz aus, wenn dieselbe nur so viel Wasser enthält, dass alles dl-Salz in Lösung bleiben kann (MARCKWALD, *B.* **32**, 1093). — Flüssig. Kp: 177° (T.); 174° (M.). $[\alpha]_D$: + 17,30° (T.); + 18° (H.). — $Ca\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag\bar{A}$. 100 ccm wässeriger Lösung enthalten bei 20° 0,73 g Salz (M.).
d-Säure aus käuflichem, activem Amylalkohol (Alkohol von CLAUDON, s. S. 76). Kp: 173—174°. D^{22}_4: 0,938. $[\alpha]_D$: + 13,64° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 294). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196.
Die folgenden Ester sind aus der d-Säure, welche durch Oxydation des activen Amylalkohols dargestellt ist, bereitet worden.

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Kp_{713}: 113—115°. D^{22}_4: 0,882. n_D: 1,3936 bei 20,7°. $[\alpha]_D$: + 16,83° bei 22° (GUYE, CHAVANNE).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Kp_{730}: 131—133°. D^{22}_4: 0,864. n_D: 1,3964 bei 20,4°. $[\alpha]_D$: + 13,44° bei 22° (G., Ch.).

Propylester $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_7$. 1) ***Normalpropylester.*** Kp_{730}: 154—157°. D^{22}_4: 0,860. n_D: 1,4033 bei 20,4°. $[\alpha]_D$: 11,68° bei 22° (G., CH.). D^{15-20}: 0,8653 (GUYE, GUERCHGORINE, *C. r.* **124**, 232).
2) ***Isopropylester.*** Kp_{727}: 140—144°. D^{15-20}: 0,8510 (G., G.).

Butylester $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2.C_4H_9$. 1) ***Normalbutylester.*** Kp_{730}: 173—176°. D^{22}_4: 0,856. $[\alpha]_D$: + 10,6° bei 22°. n_D: 1,4090 bei 20,2° (G., CH.). D^{15-20}: 0,8643 (G., G.).
2) ***Secundärer Butylester.*** Kp_{727}: 164—167°. D^{15-20}: 0,8534 (GUYE, GUERCHGORINE).
3) ***Isobutylester.*** D^{15-20}: 0,8565 (GUYE, GUERCHGORINE, *C. r.* **124**, 232). Kp_{715}: 165° bis 167°. D^{22}_4: 0,855. $[\alpha]_D$: +10,48° bei 22°. n_D: 1,4059 bei 20° (G., CH.).

Amylester $C_{10}H_{20}O_2$. 1) ***Isoamylester*** $C_5H_9O_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp_{720}: 185° bis 187°. D^{17}: 0,857. $[\alpha]_D$: +9,96° (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **13**, 461).
2) ***Methyläthylcarbincarbinolester*** $C_5H_9O_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. α) Ester aus dem inactiven Alkohol: Kp_{734}: 186—187°. D^{17}: 0,870. $[\alpha]_D$: +10,11° (G., G.).
β) Ester aus dem activen Alkohol: $Kp_{733,5}$: 186—188°. D^{18}: 0,863. $[\alpha]_D$: +12,32° (G., GA.).

c) l-Säure: *Darst.* Beim Umkrystallisiren des Brucinsalzes der inactiven Säure scheidet sich das Salz der l-Säure zuerst aus (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* **29**, 53). — Erstarrt nicht bei —80°. Kp: 173—174°. D^{20}_4: 0,934. $[\alpha]_D$: — 16,3°. Rotationsspectrum: SCH., M., *B.* **29**, 57. Mit Brom entsteht i-2-Brom-2-Methylbutansäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystalle. Schwerer löslich in heissem Wasser als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende Nadeln. 100 ccm der Lösung in Wasser halten bei 16° 0,684 g (MARCKWALD, *B.* **32**, 1094).

4) * ***Trimethylessigsäure*** $(CH_3)_3C.CO_2H$ (*S. 430—431*). Schmelzp.: 34—35°. Kp: 163°. K: 0,000978. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 475. — *$Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallisirt mit 4 Mol. Wasser (POMERANZ, *M.* **18**, 580). 100 Thle. Wasser lösen bei 1—37,3° 7,2424—0,0517276.(t—1) + 0,00077773.(t—1)² Thle. Salz (LANDAU, *M.* **14**, 717). — *$Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 34,2546—0,0356536.(t—2) + 0,00251518.(t—2)² + 0,0₄47568.(t—2)³ Thle. Salz (LANDAU).

*Trimethyläthylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.CH_2.C(CH_3)_3$ (*S. 431*). Kp: 162—164°. D^0: 0,86078 (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 371).

6. *Säuren $C_6H_{12}O_2$ (*S. 431—434*).

1) * ***Normale Capronsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 431—432*). *V.* Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 226). — *B.* Entsteht neben Heptansäure beim Eintragen von 1 L. Ricinusöl in ein abgekühltes Gemisch aus 2 L. Salpetersäure, 500 ccm Vitriolöl und 2 L. Wasser (TRIPIER, *Bl.* [3] **11**, 99). Man erhitzt, destillirt schliesslich und trennt die Säuren durch Fractioniren. — Der Aethylester entsteht neben wenig Adipinsäureester bei der Elektrolyse von Kaliumäthylsuccinatlösung mit buttersaurem Kalium (am +Pol) und K_2CO_3-Lösung (am —Pol) (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* **28**, 2434). Aus Fibrin durch Streptococcen: EMMERLING, *B.* **30**, 1863. — Siedepunkt bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 40. n_D^{20}: 1,41635 (SCHEIJ, *R.* **18**, 183). Mol. Verbrennungswärme: 837,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 111).

Salze der Säure aus Normalamylcyanid: *$Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Löslichkeit in Wasser von 0—47° 2,713—0,01627.t + 0,0001257.t²; von 47—70,5° 2,226 + 0,02335 (t—47) — 0,0001517 (t—47)² (ALTSCHUL, *M.* **17**, 571). — $Ag.\bar{A}$. Löslichkeit in Wasser 0,07802 + 0,0003335.(t—0,5) + 0,0₄40136(t—0,5)² (ALTSCHUL, *M.* **17**, 569).

Salze der Gährungscapronsäure: Natriumsalz. Löslichkeit in Aceton in der Wärme ca. 0,06% (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 435). — *$Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 19,5° 2,28 Thle. wasserfreies Salz (SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* **17**, 527). — *$Ba.\bar{A}_2$ vgl. auch HOLZMANN, *Ar.* **236**, 415.

Ester aus optisch activem ($[\alpha]_D$: — 4,4°) Amylalkohol (der Capronsäure aus Normalamylcyanid). Kp_{727}: 212—214°. D^{20}_4: 0,859. n_D^{20}: 1,4201. $[\alpha]_D$: +2,40° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 282).

*S. 432, Z. 14 v. o. statt: „Simoni, M. **14**, 323" lies: „Simonini, M. **13**, 323".*

Tricaproïn $C_{21}H_{38}O_6 = C_3H_5(O.C_6H_{11}O)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Capronsäure im Vacuum beim gleichzeitigen Durchleiten eines schwachen Stromes trockener Luft (SCHEIJ, *R.* **18**, 193). — Farblose, geruch- und geschmacklose Flüssig-

keit. Erstarrt langsam bei — 60°. Mischt sich mit 85%igem Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol. D^{20}_4: 0,9867. n_D^{20}: 1,44265.

2) * ***Isobutylessigsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 432*). *B.* Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse der Lösung von 50 g Kaliumäthylsuccinat, 25 g Kaliumisobutyrat (am + Pol) und concentrirter K_2CO_3-Lösung (am — Pol) (Miller, Hofer, Reindel, *B.* **28**, 2435). — *Darst.* Durch Destillation von Isobutylmalonsäure (König, *M.* **15**, 20; Bentley, Perkin, *Soc.* **73**, 48). — Farbloses, unangenehm riechendes Oel. Kp: 200—201° (B.). Kp: 207,7° (corr.). Siedepunkt unter verschiedenem Druck: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **13**, 48. Mol. Verbrennungswärme (flüssig) 837,5 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **49**, 108). Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 594. Wird durch Chlor bei 100° im Sonnenlicht in Monochlorisobutylessigsäure $(CH_3)_2CCl.CH_2.CH_2.COOH$ neben di- und polychlorirten Säuren verwandelt (Montemartini, *G.* **28** II, 291). — Salze: * $Ca.\bar{A}_2$. Hält $5H_2O$ (König, *M.* **15**, 21). 100 Thle. Wasser lösen bei t° 7,38 + 0,12402.(t — 0,8) + 0,00182(t — 0,8)² wasserfreies Salz (König). — * $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 14,28—0,11648.(t — 0,5) + 0,00176.(t — 0,5)² Thle. wasserfreies Salz (König). — $Ag.\bar{A}$. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 0,1674—0,000849(t — 1) + 0,0₄322(t —1)² Thle. Salz (König).

4) * ***Diäthylessigsäure*** $(C_2H_5)_2CH.CO_2H$ (*S. 433*) *B.* Durch Erhitzen von Diäthylcyanessigsäure mit concentrirtem HCl auf 160° (Hesse, *Am.* **18**, 749). — Mol. Verbrennungswärme (flüssig) 837,6 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] **49**, 108). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 646.

6) * ***Methylisopropylessigsäure, 2,3-Dimethylbutansäure*** $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 434*). *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 16). — Kp_{766}: 189—191°. — * $Ag.\bar{A}$. Weiss, amorph, unlöslich.

7) ***Inactive*** * ***β-Methyläthylpropionsäure*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ (*S. 434*). *Darst.* Aus secundärem Butyljodid, Malonsäurediäthylester und alkoholischem Natriumäthylat (Kulisch, *M.* **14**, 561; Bentley, *Soc.* **67**, 267). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 12,642 + 0,31185(t—1) — 0,00381(t—1)² Thle. Salz (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei t° 11,711 — 0,33372.t + 0,00464.t² g Salz (K.). — $Ag.\bar{A}$. 100 g Wasser lösen bei t° 0,8803—0,00287.t + 0,000060t² g Salz (K.).

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 157—158° (Bentley).

7. *Säuren $C_7H_{14}O_2$ (*S. 434—437*).

1) * ***Normale Heptylsäure*** $CH_3.(CH_2)_5.CO_2H$ (*S. 434—435*). *B.* Entsteht neben n-Capronsäure (s. d.) beim Erhitzen von Ricinusöl mit verdünnter Salpeter-Schwefelsäure (Tripier, *Bl.* [3] **11**, 99). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (Scala, *C.* **1898** I, 439). — Kp unter verschiedenem Druck: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **13**, 41. $D^{17,2}_4$: 0,9186. $D^{79,1}_4$: 0,8669. Mol. Brechungsvermögen: 58,45 (Eykman, *R.* **12**, 164). D^{15}: 0,9224. $D^{91,4}$: 0,8893. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,55 bei 14,5° (Perkin, *Soc.* **69**, 1236). Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 994,7 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] **49**, 111). Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 593.

Salze: * $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,8—41°: 0,7849—0,0₃34732 (t — 15,8) + 0,0₄17719.(t — 15,8)² Thle. Salz (Landau, *M.* **14**, 713). Löslichkeit in Wasser bei 0,5—47,5°: 0,9015—0,00199007(t — 0,5) + 0,0₅1702(t — 47,5)²; von 47,5—77,5°: 0,7923 + 0,0020102 (t — 47,5) + 0,0₄2056 (t — 47,5)² (Altschul, *M.* **17**, 576). — * $Ba.\bar{A}_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 1,6—30,7°: 1,7602 + 0,00340552(t — 1,6)—0,0₅40143(t — 1,6)² Thle. Salz (Landau). — * $Ag.\bar{A}$. Löslichkeit in Wasser: 0,04492 + 0,0₃6416(t — 2)—0,0₅957(t — 2)² + 0,0₆2905(t — 2)³ (Altschul, *M.* **17**, 575; vgl. Landau, *M.* **14**, 713).

* **Aethylester** $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$ (*S. 435*). D^{15}: 0,8720. $D^{92,1}$: 0,8313. Magnetisches Drehungsvermögen: 9,54 bei 15° (Perkin, *Soc.* **69**, 1236).

Ester aus optisch activem ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohol** $C_{12}H_{24}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_5H_{11}$. Kp_{729}: 232—235°. D^{20}_4: 0,861. $n_D^{20,4}$: 1,4238. $[\alpha]_D^{20}$: 2,21° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 282).

7) * ***Aethylpropylessigsäure, 3-Methylsäure-Hexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 436*). Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 994,7 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] **49**, 108).

10) ***Act. Amylessigsäure, 3-Methylhexansäure(6)*** $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von act. Amylmalonsäure, bereitet mittels des Alkohols von Claudon (s. S. 76) (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 132). — Kp: 221°. D^{20}: 0,9149. D^{54}: 0,8902. $[\alpha]_D$: 8,44° bei 20°.

Methylester $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Kp_{727}: 158—164°. D^{25}: 0,8764. D^{61}: 0,8449. $[\alpha]_D$: 6,71 bei 25° (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 133).

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$ D^{21}: 0,8644. D^{72}: 0,8250. $[\alpha]_D$: 6,66° bei 21° (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 133).

11) ***2,4-Dimethylpentansäure, Methylisobutylessigsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3).COOH$. *B.* Beim Erhitzen von Methylisobutylmalonsäure auf 200° (Burrows, Bentley, *Soc.* 67, 511). — Flüssig. Kp: 204—205°.

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 165—166° (B., B.).

12) ***Säure*** $C_6H_{13}.COOH$, vielleicht ***Dimethyläthylpropionsäure*** $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *B* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali oder mit Aetznatron (Crossley, Perkin jun., *Soc.* **73**, 18). — Oel, Kp: 209—210°. — $C_6H_{13}.COOAg$. Weiss käsig, unlöslich. — Das Anilid schmilzt bei 105—105,5°.

8. *Säuren $C_8H_{16}O_2$ (*S. 437—438*).

1) ****Normale Caprylsäure*** $CH_3.(CH_2)_6.CO_2H$ (*S. 437*). Kp_{10}: 123,5—124,3° (Scheij, *R.* **18**, 184). Kp: 237,5° (corr.). Kp unter verschiedenem Druck: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **13**, 42. D^{20}_4: 0,9100. n_D^{20}: 1,4285 (Sch.).

Ester aus optisch activem ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohol** $C_{13}H_{26}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_5H_{11}$. Kp_{727}: 250—253°. D^{20}_4: 0,860. $n_D^{20,4}$: 1,4273. $[\alpha]_D^{20}$: 2,10° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 283).

Tricaprylin $C_{27}H_{50}O_6 = C_3H_5(O.C_8H_{15}O)_3$. *B.* Analog Tricaproïn (s. S. 155) (Scheij, *R.* **18**, 193). — Farblose, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, mischbar mit 85%igem Alkohol. Schmelzp.: +8° bis 8,3°. D^{20}_4: 0,9540. n_D^{20}: 1,44817.

3) ****Dipropylessigsäure*** $(C_3H_7)_2CH.CO_2H$ (*S. 438*). *B.* Der Aethylester entsteht neben α-Propylvalerolakton bei mehrstündigem Kochen des, durch wiederholtes Sättigen (unter Kühlung) mit HBr von 1 Thl. Diallylessigester (gelöst in 3 Thln. absolutem Alkohol), erhaltenen Productes mit Zinkstaub und absolutem Alkohol (Oberreit, *B.* **29**, 2000). — Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 1151,5 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] **49**, 108).

7) ***Aethylisobutylessigsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO_2H).C_2H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 80 g Aethylisobutylacetessigsäureester mit 160 g KOH, 24 g H_2O und 24 g Alkohol (Guye, Jeanprêtre, *Bl.* [3] **13**, 183). — Flüssig. Kp_{729}: 219—220°. D^{15}: 0,906.

8) ***Säure*** $C_7H_{15}.COOH$, vielleicht ***Methylisopropylbuttersäure*** $CH(CH_3)_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali oder (?) Aetznatron (Crossley, Perkin jun., *Soc.* **73**, 19). — Oel, Kp: 230—232°. — Durch Permanganat entstehen Bernsteinsäure und α-Methylglutarsäure. — $Ag.C_8H_{15}O_2$.

9. *Säuren $C_9H_{18}O_2$ (*S. 438—439*).

1) ****Pelargonsäure*** $CH_3.(CH_2)_7.CO_2H$ (*S. 438*). *B.* Bei der Oxydation von Behenolsäure (Grossmann, *B.* **26**, 641) oder Erucasäure (Fileti, Ponzio, *G.* **23** II, 383). Bei 5-stdg. Erhitzen auf 200° von Undekanon(2)-Oxim(3) mit H_2SO_4 (von 20%) (F., P., *G.* **24** II, 296). Entsteht neben Brassylsäure bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 150° von 2 g Pelargylbrassylaminsäure mit 10 Thln. HCl (D: 1,19) (Spiekermann, *B.* **29**, 810). Entsteht neben Azelaïnsäure beim Erhitzen von Pelargylazelaïnaminsäure mit HCl (D: 1,19) im Rohr auf 100° (Sp.). — Kp bei verschiedenem Druck: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **13**, 43. $D^{14,5}_4$: 0,9100. $D^{53,5}_4$: 0,8559. Mol. Brechungsvermögen: 73,58 (Eykman, *R.* **12**, 165).

Salze: $Mg.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Weingeist (F., P.). — *$Ca.\bar{A}_2$. Hält $1 H_2O$ (F., P.). Schwer löslich in kochendem Wasser. — *$Ba\bar{A}_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,14 Thle., bei 100° 0,4 Thle. (Gr.).

Ester aus optisch activem ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohol** $C_{14}H_{28}O_2 = C_9H_{17}O_2.C_5H_{11}$. Kp_{727}: 262—265°. D^{20}_4: 0,861. n_D^{20}: 1,4298. $[\alpha]_D^{20}$: 1,95° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 283).

***Stickoxydpelargonsäure** (*S. 438*) ist **Dinitrononan** $C_9H_{18}O_4N_2 = C_8H_{17}.CH(NO_2)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erwärmen von Erucasäure mit conc. HNO_3 (Fileti, Ponzio, *G.* **23** II, 387). Beim Kochen von Nonan mit HNO_3 (D: 1,080) neben Nitrononan (Worstall, *Am.* **21**, 235). — Giebt bei der Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure NH_3 und Pelargonsäure. — *$Na.C_9H_{17}O_4N_2$. Gelblichroth. — *$K.\bar{A}$. Schmelzp.: 164° (unter Zersetzung) (F., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

3) ****Heptylessigsäure*** $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ (*S. 439*). Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 1309,5 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] **49**, 108).

4) ***Säure*** $C_8H_{17}.CO_2H$, vielleicht $CH(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$. *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali und in Spuren beim Schmelzen mit Aetznatron (Crossley, Perkin jun., *Soc.* **73**, 21). — Kp: 240—242°. — $Ag.C_9H_{17}O_2$.

10. *Säuren $C_{10}H_{20}O_2$ (*S. 439*).

1. ***Caprinsäure*** $CH_3.(CH_2)_8.CO_2H$ (*S. 439*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 3-stdg. Erhitzen der Aminsäure $C_9H_{19}.CO.NH.CH_2.C_6H_{12}.COOH$ mit rauchender HCl auf 180° (BEHREND, *B.* **29**, 808). — Kp_{13}: 153—154° (SCHEIJ, *R.* **18**, 185). Kp: 268,4 (corr.). Kp unter verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 44. D^{40}_4: 0,8858. n_D^{40}: 1,42855 (SCH.). Mol. Verbrennungswärme: 1458,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 107).

Tricaprin $C_{33}H_{62}O_6 = C_3H_5(O.C_{10}H_{19}O)_3$. *B.* Aus Glycerin und Caprinsäure (SCHEIJ, *R.* **18**, 194). — Krystalle, leicht löslich in warmem Alkohol, in Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol. Schmelzp.: 31,1°. D^{40}_4: 0,9205. n_D^{40}: 1,44461.

2) ***Diisobutylessigsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Heptan*** $[CH(CH_3)_2.CH_2]_2.CH.COOH$. *B.* Durch Erhitzen von Diisobutylmalonsäure (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 62). — Zähes Oel von schwachem Geruch. Kp_{730}: 225—230°.

3) ***Säure aus Menthonoxim*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$? *Darst.* 10 g Menthonoxim werden mit 10 g KOH und 2 ccm H_2O auf 220—230° erhitzt (daneben bildet sich Oxydekylsäure $C_{10}H_{20}O_3$) (WALLACH, *A.* **296**, 126). — Kp: 249—251°. D: 0,905. n_D: 1,4373. — $C_{10}H_{19}O_2.Ag$.

4) ***Divaleriansäure*** $C_{10}H_{20}O_2$. *B.* Durch Oxydation von Diamylalkohol (s. S. 77) mit schmelzendem KOH oder Chromsäuregemisch (GUERBET, *C. r.* **128**, 512, 1003). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{50}: 162—163°. Kp: 248—250° (corr.).

11. *Säuren $C_{11}H_{22}O_2$ (*S. 439—440*).

1) ****Undekansäure*** (*S. 439*). Mol. Verbrennungswärme: 1615,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 107).

Ester aus optisch activem Amylalkohol $C_{16}H_{32}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_5H_{11}$. Kp_{729}: 293—296°. D^{20}_4: 0,871. n_D: 1,4431 bei 20,4°. $[\alpha]_D$: 1,88° bei 20° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 284).

12. *Säuren $C_{12}H_{24}O_2$ (*S. 440—441*).

1) ****Laurinsäure*** (*S. 440*). *V.* Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 226). — Kp_0: 102—103°. Kp_{15}: 176° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1324). Kp_{16}: 180° (SCHEIJ, *R.* **18**, 186). D^{60}_4: 0,8642. $D^{78,5}_4$: 0,8495. n_D^{60}: 1,42665 (SCH.). Mol. Brechungsvermögen: 96,21 (EYKMAN, *R.* **12**, 165). — *$Ba\bar{A}_2$. Vgl. auch HOLZMANN, *Ar.* **236**, 418.
S. 440, Z. 18 v. o. statt: „A. 92, 394" lies: „A. 92, 294".

***Aethylester** $C_{14}H_{28}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_2H_5$ (*S. 441*). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 277; *R.* **14**, 187.

Ester aus optisch activem ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohol** $C_{17}H_{34}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_5H_{11}$. Kp_{729}: 305—308°. D^{20}_4: 0,859. n_D^{20}: 1,4368. $[\alpha]_D^{20}$: 1,56° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 284).

***Trilaurin** $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$ (*S. 441*). *B.* Aus Glycerin und Laurinsäure (SCHEIJ, *R.* **18**, 195). — Schmelzp.: 46,4°. D^{60}_4: 0,8944. n_D^{60}: 1,44039.

4) ***Diisoamylessigsäure*** $(C_5H_{11})_2CH.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Diisoamylmalonsäure auf 175° (FOURNIER, *C. r.* **128**, 1289). — Nadeln. Schmelzp.: 46—47°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, CS_2, Benzol.

14. *Säuren $C_{14}H_{28}O_2$ (*S. 441*).

1) ****Myristinsäure*** (*S. 441*). *V.* Im Fette von Dermoidcysten als Ester (v. ZEYNEK, *H.* **23**, 46). Im fetten Oel des Quittensamens, meist als Glycerid gebunden (HERRMANN, *Ar.* **237**, 367). Im Weichfett des Wollfettes (DARMSTAEDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **31**, 97). An Alkohole gebunden im australischen Wollfett (D., L., *B.* **29**, 620). In der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* **18**, 1982). Frei und als Methylester in der Veilchenwurzel (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2676). — Kp_0: 121—122° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1324). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. n_D^{60}: 1,43075 (SCHEIJ, *R.* **18**, 187). — $Ca.\bar{A}_2$. Unlöslich in Aceton (D., L.).

Methylester $C_{15}H_{30}O_2 = C_{14}H_{27}O_2.CH_3$. *V.* In der Veilchenwurzel (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2677). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp. unterhalb 10°. Kp_{751}: 295°.

***Trimyristin** $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ (*S. 441*). *V.* In der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* **18**, 1892). — *B.* Aus Glycerin und Myristinsäure (SCHEIJ, *R.* **18**, 197). — Schmelzp.: 56,6°. D^{60}_4: 0.8848. n_D^{60}: 1,44285.

3) ***Isomere Myristinsäure.*** *V.* Im indischen Geraniumöl als Ester (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1876). Kommt in reinem indischen Geraniumöl nicht vor (SCHIMMEL & Co.,

C. 1898 II, 985). — Schmelzp.: 28,2°. — Salze: Flatau, Labbé. $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ca$. Weisses Pulver. — Ba.Ā₂. Weisses Pulver. — Cu.Ā₂ + H_2O. Grünblaues Pulver. Schmelzp.: 74—75°. Verliert beim Erhitzen Wasser und wird violet. — Ag.Ā.. Weissgelber Niederschlag. Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in heissem Wasser.

15. *Säuren $C_{15}H_{30}O_2$ (S. 442).

2) ***Pentadekansäure, Quindekylsäure*** (S. 442). B. Beim Erhitzen von Pentadekylalkohol mit Kalikalk auf 250° (Panics, M. 15, 14).

5) ***Säure*** $C_{15}H_{30}O_2$. B. Beim Erhitzen von Oxypentadekansäure (Schmelzp.: 50°) mit HJ (D: 1,7) und rothem Phosphor auf 200° (Taverne, R. 13, 209). — Schmilzt gegen 48°. Kp_{14}: 206°. — Ag.Ā.

16. *Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ (S. 442—444).

1) ***Palmitinsäure*** (S. 442—444). V. Im Sellerieöl in geringer Menge (Ciamician, Silber, B. 30, 494). — Schmelzp.: 62,6° (Scheij, R. 18, 187). Schmelzp. sehr sorgfältig gereinigter Säure: 62,618° (de Visser, R. 17, 185). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: Heydweiller, W. 64, 728. Kp_0: 138—139° (Krafft, Weilandt, B. 29, 1324). $D^{75,3}_4$: 0,8465. n_D^{80}: 1,42693 (Sch.). Molekulares Brechungsvermögen: 126,48 (Eykman, R. 12, 165). Schmelzwärme: Bruner, B. 27, 2106. 100 ccm der Lösung in Alkohol (D: 0,8183) halten bei 0° 1,13 g (Hehner, Mitchell, Am. 19, 40). Molekulare Verbrennungswärme: 2398,4 Cal. (Stohmann, J. pr. [2], 49, 107). — *Pb.Ā₂. 50 ccm der Lösung in Aether halten 0,0092 g Salz (Lidow, Ж. 24, 525). — *Cu.A₂. In Aether und Chlorofotm etwas lölich (Taverne, C. 1897 II, 48).

*Aethylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$ (S. 443). B. Aus der Säure durch Erhitzen in 3%iger alkoholischer Salzsäure (Holzmann, Ar. 236, 440). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 24,0°. Kp_{10}: 184,5—185,5° ohne Zersetzung.

Ester aus optisch activem ($[\alpha]_D$: —4,4°) Amylalkohol $C_{21}H_{42}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_5H_{11}$. Schmelzp.: 12—13°. D^{20}_4: 0,854. n_D^{20}: 1,4487. $[\alpha]_D^{20}$: 1,28° (Guye, Chavanne, Bl. [3] 15, 285).

Pentadekylester $C_{31}H_{62}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{15}H_{31}$. B. Beim Erhitzen auf 100—110° von 5,4 g palmitinsaurem Silber mit 1,8 g Jod (und Porzellanscherben) (Simonini, M. 14, 85). — Schmelzp.: 57°.

*Tripalmitin $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ (S. 444). B. Aus Glycerin und Palmitinsäure (Scheij, R. 18, 199). — Schmelzp.: 65,1°. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, schmilzt es schon bei 45—46°, wird wieder fest und schmilzt dann bei 65,1°. D^{80}_4: 0,8657. n_D^{80}: 1,43807.

3) ***3-Methylpentadekansäure(15)*** $C_{16}H_{32}O_2 = (C_2H_5)(CH_3)CH.(CH_2)_{11}.CO_2H$. B. Beim Erhitzen der Jalapinolsäure mit HJ (Kromer, J. pr. [2] 57, 454). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 65—66°. Erstarrungspunkt: 63—62°. — Ag.Ā. Niederschlag.

17. *Säuren $C_{17}H_{34}O_2$ (S. 444).

2) ***Daturinsäure*** (S. 444). V. An Glycerin gebunden neben Palmitinsäure im Oel aus dem Samen von Datura Stramonium (Gérard, A. ch. [6] 27, 555). — Schmelzp.: 54,5° (Gérard, Bl. [3] 13, 663). — Salze: Gérard. Na.A. — Na.Ā + $C_{17}H_{34}O_2$. Blättchen. — K.Ā. — K.Ā + $C_{17}H_{34}O_2$. Tafeln, unlöslich in Wasser. — Mg.Ā₂. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135—140°. — Zn.Ā₂. Nadeln (aus Alkohol). — Pb.Ā₂. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 104—105°. — Cu.Ā₂. Blaugrüne, sehr feine Nadeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_{17}H_{33}O_2.CH_3$. Schmelzp.: 30° (Gérard).

*Aethylester $C_{19}H_{38}O_2 = C_{17}H_{33}O_2.C_2H_5$ (S. 444). Schmelzp.: 26,7° (Gérard).

18. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$ (S. 444—447).

1) ***Stearinsäure*** (S. 444—447). B. Beim Erhitzen von Oelsäure oder Elaïdinsäure mit HJ (Kp: 127°) und rothem Phosphor auf 200—210° (Goldschmiedt, J. 1876, 579). Bei 3-stdg. Erhitzen von Chlor-9-Ketostearinsäure mit HJ auf 180° (Behrend, B. 29, 806). — Schmelzp. sehr sorgfältig gereinigter Säure: 69,320° C. (de Visser, R. 17, 184). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: Heydweiller, W. 64, 728; Hulett, Ph. Ch. 28, 664. Kp_0: 154,5—155,5° (Krafft, Weilandt, B. 29, 1324). $D^{79,6}_4$: 0,8428. $D^{105,8}_4$: 0,8250. n_D^{80}: 1,43003 (Scheij, R. 18, 188). Brechungsvermögen: Eykman, R. 12, 165. 100 ccm der Lösung in Alkohol (D: 0,8183) halten bei 0° 0,15 g (Hehner, Mitchell, Am. Soc. [2] 19, 40). Schmelzwärme: Bruner, B. 27, 2106. Molekulare Verbrennungswärme: 2711,8 Cal. (Stoh-

MANN u. A., *J. pr.* [2] **49**, 107). — Bei längerem Erhitzen mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung entstehen Pentansäure, Buttersäure, wenig Essigsäure u. s. w. (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 183).

Quantitative Bestimmung der freien Stearinsäure in Fettgemischen. Man löst 0,5—1 g festes Fettsäuregemisch (oder 5 g flüssiges) in 100 ccm einer bei 0° hergestellten, gesättigten Lösung reiner Stearinsäure in Alkohol (D: 0,8183), lässt über Nacht im Eisschrank stehen, filtrirt bei 0° und wäscht mit der Stearinsäurelösung bei 0° und wägt das Ungelöste (HEHNER, MITCHELL, *Am. Soc.* **19**, 50).

Stearinsäure-Palmitinsäure-Gemische. Tiefster Schmelzp.: 54,8175° (bei 29,76% Stearinsäure) (DE VISSER, *R.* **17**, 186). Ein Gemisch von 47,5% Stearinsäure und 52,5% Palmitinsäure enthält im festen Zustande nur eine einzige Art von krystallinischen Individuen („feste Lösung") und wird durch Behandlung mit Alkohol nicht verändert (DE VISSER, *R.* **17**, 347).

Salze: $*Ba.\bar{A}_2$. Vgl. auch: HOLZMANN, *Ar.* **236**, 421. — $*Pb.\bar{A}_2$. 50 ccm der Lösung in Aether halten 0,0074 g Salz (LIDOW, *Ж.* **24**, 525).

*Aethylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$ (*S. 445*). *B.* Aus der Säure durch Erhitzen in 3%iger alkoholischer HCl (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 440). — Nadeln. Schmelzp.: 33,5°. Kp_{10}: 199—201°.

Ester aus optisch activem ($[\alpha]_D$: — 4,4°) Amylalkohol $C_{23}H_{46}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_5H_{11}$ Schmelzp.: 20—21°. D^{20}_4: 0,855. n_D^{24}: 1,4451. $[\alpha]_D^{20}$: 1,27° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 286).

S. 445, Z. 16 v. u. statt: „$C_{21}H_{41}ClO_4$" lies: „$C_{21}H_{41}ClO_3$".

*Tristearin $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ (*S. 446*). *B.* Aus Glycerin und Stearinsäure (SCHEIJ, *R.* **18**, 200). — Schmelzp.: 71,6°. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, schmilzt es schon bei 55°, wird gleich wieder fest und schmilzt dann bei 71,6°. D^{80}_4: 0,8621. n_D^{80}: 1,43987. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 168.

2) ****Neurostearinsäure*** (*S. 447*). {*B.* Beim Erhitzen von Phrenosin} (s. Hptw. Bd. III, S. 574) {....(THUDICHUM, *J. pr.* [2] **25**, 25;} **53**, 87).

S. 447, Z. 24 v. o. statt: „$C_{19}H_{30}O_2$" lies: „$C_{19}H_{38}O_2$".

20. *Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ (*S. 447*). *V.* Im Fette von Dermoidcysten als Ester (v. ZEYNEK, *H.* **23**, 45). *B.* Entsteht neben anderen Säuren bei Behandlung von Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ mit rauchender HNO_3 (GROSSMANN, *B.* **26**, 644). — Schmelzp.: 77° (BACZEWSKI, *M.* **17**, 530). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol und heissem, absolutem Alkohol. Mol. Verbrennungswärme: 3025,8 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] **49**, 107).

21. *Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ (*S. 447*). *Darst.* Man reducirt Jodbehensäure [dargestellt aus 1 Thl. Erucasäure, 1½ Thl. PJ_3 und etwas Wasser (FILETI, PONZIO, *G.* **23** II, 392; **27** [2] 298)] in alkoholischer Lösung mit Zink und Chlorwasserstoff und erwärmt zur Verseifung etwa entstandenen Esters mit Kalilauge (TALANZEW, *J. pr.* [2] **50**, 72). — Schmelzp.: 84° (TALANZEW, *Ж.* **24**, 503). Mol. Verbrennungswärme: 3338,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 107). 100 Thle. Alkohol von 90° Tr. lösen bei 17° 0,102 g Säure; 100 Thle. Aether lösen bei 16° 1,922 g Säure (T.).

Salze: $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$.

22. *Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ (*S. 448*).

4) ****Carnaubasäure*** (*S. 448*). *V.* An Alkohole gebunden im australischen Wollfett (DARMSTAEDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **29**, 619). Im Weichfett des Wollfettes (D., L., *B.* **31**, 97). — *B.* Bei der Oxydation von Carnaubylalkohol mit CrO_3-Lösung und Eisessig (D., L., *B.* **29**, 2899). — Krystalle (aus Alkohol). Das Ammoniumsalz ist unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.(C_{24}H_{47}O_2)_2$. Unlöslich in Aceton.

24. *Cerotinsäure (*S. 448—449*). Ist $C_{26}H_{52}O_2$ (HENRIQUES, *B.* **30**, 1418). *V.* Als Glycerid im fetten Oel des Filixextractes (KATH, *Ar.* **236**, 660). Unter den Säuren des Wollfettwachses (DARMSTAEDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **31**, 102), ohne jedoch einen wesentlichen Bestandtheil des Wollfettes zu bilden. — *Darst.* Man kocht Bienenwachs (5 kg) dreimal und anhaltend (das letzte Mal 12 Stunden lang) mit Alkohol (70 L.) aus, destillirt den Alkohol ab und presst den abgekühlten Rückstand ab. Derselbe wird dann wiederholt mit heissem Wasser gewaschen, entwässert und mit (10%) Thierkohle erwärmt. Je 200 g des Rückstandes werden mit 100 g KOH und 500 g Kalikalk 10—12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Man vertheilt nun die Masse in heissem Wasser und neutralisirt mit verdünntem HCl (1 Thl. HCl, 2 Thle. Wasser) zuletzt in der Kälte. Die gefällten Calciumsalze werden nach dem Waschen mit einem Gemisch aus 1 Thl.

Benzol und 1 Thl. Alkohol extrahirt und dann durch heisse Salzsäure zerlegt. Die freien, gewaschenen und gepulverten Säuren erwärmt man zunächst mit 30 Thln. Holzgeist auf 70° und filtrirt bei 70°. Ungelöst bleibt Melissinsäure. Die aus dem Filtrate auskrystallisirende Cerotinsäure wird noch zweimal (zuletzt mit nur 10 Thln.) Holzgeist in gleicher Weise behandelt, um alle Melissinsäure abzuscheiden (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 160). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 77,5° (M.). Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79° (D., L.). Schmelzp.: 82,5° (H.). D^{79}_4: 0,8359. Mol. Brechungsvermögen: 209,48 (EYKMAN, *R.* **12**, 165). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Benzol, $CHCl_3$, Aether, CS_2, aliphatischen Kohlenwasserstoffen; löslich in 5—6 Thln. siedendem Aether (MARIE). Leicht löslich in siedendem Holzgeist. — Bei 48-stdg. Kochen von 25 g Cerotinsäure mit 1 L. HNO_3 (D: 1,15) entstehen Capronsäure, Isovaleriansäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Pentandisäure u. s. w. (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 181). Mit CrO_3 + Eisessig entsteht viel Laurinsäure, neben anderen Säuren. Mit $KMnO_4$, in neutraler Lösung, entstehen viel Bernsteinsäure und Glutarsäure, neben wenig Sebacinsäure und Korksäure. Mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entstehen dieselben Säuren, neben Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Stearinsäure, Sebacinsäure, Laurinsäure u. s. w. — *$Mg.\bar{A}_2$. Sintert zwischen 165—173°; schmilzt bei 174—176° (D., L.). — Baryumsalz. Wasserfreie, beinahe glasig aussehende, kaum mehr mikroskopisch krystallinische Masse. Wird durch Wasser zersetzt (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 425).

*__Methylester__ $C_{27}H_{54}O_2 = C_{26}H_{51}O_2.CH_3$ (*S. 449*). Schmelzp.: 62° (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 195).

*__Aethylester__ $C_{28}H_{56}O_2 = C_{26}H_{51}O_2.C_2H_5$ (*S. 449*). Schmelzp.: 60,5° (MARIE).

*__Cerylester__ $C_{52}H_{104}O_2 = C_{26}H_{51}O_2.C_{26}H_{53}$ (*S. 449*). {Bildet . . . chinesischen Wachses . . . gewonnen werden} (HENRIQUES, *B.* **30**, 1415). — Schmelzp.: 81,5°.

Monocerotin $C_{29}H_{58}O_4 = (OH)_2C_3H_5.O.C_{26}H_{51}O$. *B.* Aus Monochlorhydrin und cerotinsaurem Silber bei 180° (M., *A. ch.* [7] **7**, 202). Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 78,8°.

Dicerotin $C_{55}H_{108}O_5 = OH.C_3H_5(O.C_{26}H_{51}O)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 220° von 8 g Cerotinsäure mit 8 g Glycerin (MARIE). — Nadeln. Schmelzp.: 79,5°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

Tricerotin $C_{81}H_{158}O_6 = C_3H_5(O.C_{26}H_{51}O)_3$. FeineNadeln. Schmelzp.: 76,5—77° (M.).

25. *__Melissinsäure__ $C_{30}H_{60}O_2$ (*S. 449*). *V.* Im Bienenwachs (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 145). — Schmelzp.: 91° (MARIE). Fast unlöslich in Methylalkohol und in Aether.

Methylester $C_{31}H_{62}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.CH_3$. Schmelzp.: 74,5° (MARIE).

Myricylester $C_{60}H_{120}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.C_{30}H_{61}$. *V.* Im Gummilack (GASCARD, Privatmittheilung). — Schmelzp.: 92°.

Monomelissin $C_{33}H_{66}O_4 = (OH)_2C_3H_5.O.C_{30}H_{59}O$. Schmelzp.: 91,5—92° (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 204).

Dimelissin $C_{63}H_{124}O_5 = OH.C_3H_5(O.C_{30}H_{59}O)_2$. Schmelzp.: 93° (M.).

Trimelissin $C_{93}H_{182}O_6 = C_3H_5(O.C_{30}H_{59}O)_3$. Schmelzp.: 89° (M.).

*Fette und fette Oele (*S. 450—456*).

Theorie der Verseifung durch Alkalien: Nach GEITEL (*J. pr.* [2] **55**, 429; vgl. auch LEWKOWITSCH, *C.* **1899** I, 469; *Jahrbuch der Chemie* **1898**, 390) verläuft die Verseifung der Triglyceride so, dass sich zunächst Diglyceride und Monoglyceride, die schliesslich vollkommen in Glycerin und Fettsäuren zerfallen, neben Glycerin bilden. Nach HENRIQUES (*Z. Ang.* **1898**, 696) scheint dagegen eine Bildung von Diglyceriden oder Monoglyceriden bei der partiellen Verseifung nicht stattzufinden.

Bei der Verseifung der Fette in petrolätherischer Lösung genügt eine relativ geringe Menge von Alkali zur Abspaltung des gesammten Glycerins (HENRIQUES, *Z. Ang.* **1898**, 338). Kalte alkoholische Alkalien verseifen auch ohne Gegenwart eines Lösungsmittels (wie Petroläther) die Fette unter Abspaltung des gesammten Glycerins und Bildung von Fettsäureäthylestern (H., *Z. Ang.* **1898**, 696).

Theorie der Spaltung durch verdünnte Säuren: s. GEITEL, *J. pr.* [2] **57**, 113.

Zur Aetiologie des *Ranzigwerdens* der Fette: vgl. MJÖEN, *C.* **1897** II, 526; GEITEL, *J. pr.* [2] **55**, 429.

Beständigkeit der Fette. In fettigen Substanzen aus ägyptischen Gräbern, deren Alter mehrere Jahrtausende beträgt, konnte noch Palmitinsäure und Stearinsäure nachgewiesen werden (FRIEDEL, *C. r.* **124**, 648).

Analyse der Fette und fetten Oele. Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Bestimmung von Säurezahl, Verseifungszahl und Jodzahl: HENRIQUES, *C.* **1897** I, 887; **1897** II, 436; HEFELMANN, *C.* **1897** II, 436; ULZER, *C.* **1898** I, 150; HERBIG, *C.* **1898** I, 1038.

Jodzahlbestimmung (*S. 451*). Zur *Theorie* vgl. WIJS, *Fr.* **37**, 277; *Z. Ang.* **1898**, 291; *C.* **1898** II, 563. WIJS (*B.* **31**, 750; *C.* **1899** I, 391) wendet eine Lösung von *Chlorjod* in 95%iger Essigsäure an, welche man herstellt, indem man 13 g Jod in 1 L. Eisessig löst, den Titer bestimmt und Chlor bis zur Verdoppelung des Titers einleitet. Verwendung einer wässerigen Chlorjodlösung: ASCHMAN, *Ch. Z.* **22**, 59, 71. Zur Bestimmung der Jodzahl vgl. ferner: PELGRY, *C.* **1897** I, 722, 887; HOLDE, *C.* **1898** I, 1003; HENRIQUES, *C.* **1898** I, 1003.

Temperaturerhöhung beim Bromiren als Hülfsmittel bei der Untersuchung von Fetten und Oelen: GILL, HATCH, *Am. Soc.* **21**, 27.

Untersuchung von *Olivenöl* und einer grösseren Zahl von *Samenölen*: NEGRI, FABRIS, *Fr.* **33**, 547.

1. * **Pflanzenfette** (*S. 451—455*).

a) **Nicht trocknende Oele** (*S. 451—454*).

* **Oel der Baumwollensamen** (Cottonöl) (*S. 452*). Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* **33**, 560.

Capsicumsamenöl. Aus dem Paprica-Samen durch Aether-Extraction. Enthält im Mittel 2,75% freie Fettsäuren (auf Palmitinsäure berechnet) und 95,23% Oleïn. Ist gelblich braun gefärbt und enthält das wirksame Princip der Paprica-Frucht (v. BITTÓ, *L. V. St.* **46**, 309).

* **Chinesischer Pflanzentalg** (*S. 454*). In den Früchten verschiedener ostasiatischer Bäume. In China vorwiegend gewonnen aus Croton sebiferum, einer Euphorbiacee. Hauptsächlich zur Kerzenfabrikation verwandt. — Weiss, zuweilen mit schwach grünlichem Stich. Schmelzp.: 36—44°. Löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzin, CS_2. D^{15}: 0,9182—0,9217 (NEGRI, SBURLATI, *Ch. Z.* **21**, 5).

* **Crotonöl** (*S. 452*). Ueber die Natur des wirksamen Bestandtheils vgl.: ELFSTRAND, *C.* **1897** I, 936.

Curcas-Oel. Aus dem Samen von Jatropha Curcas. Enthält die Glyceride der Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure und Linolsäure (KLEIN, *Z. Ang.* **1898**, 1012).

Elaeococcaöl (Holzöl) aus dem Samen von Elaeococca vernicia, vgl.: KITT, *Ch. Z.* **23**, 23, 38.

* **Erdnussöl** (*S. 452*). Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* **33**, 552. 10 Tropfen Oel mit einem Tropfen einer Lösung von 0,25 g Natrium-Molybdat in 20 ccm conc. Schwefelsäure geben eine gelbgrüne, beim Umschütteln purpurviolette Färbung (VAN EMGELEN, *C.* **1897** II, 225).

* **Mandelöl** (*S. 453*). Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* **33**, 556.

Mocaya-Oel. Aus den Früchten der Palme Acroconna sclerorospa Mart. Schmelzp.: 24—29°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther (NEGRI, FABRICE, *C.* **1897** II, 1054).

* **Olivenöl** (*S. 453*). Eigenschaften und Verhalten: NEGRI, FABRIS, *Fr.* **33**, 547. Nachweis von Baumwollsamen-, Sesam- und Arachis-Oel im Olivenöl, vgl.: TORTELLI, RUGGERI, *Z. Ang.* **1898**, 850.

* **Palmöl** (*S. 453*). Es enthält auch 1% Stearinsäure und 1% einer festen Säure $C_{17}H_{34}O_2$ (NÖRDLINGER, *B.* **25** Ref., 578).

Quittensamenöl. Gelbes, angenehm, schwach mandelölartig riechendes, dünnflüssiges Oel. Erstarrungspunkt: —13,5°. D^{15}: 0,922. Enthält (zumeist in Form von Glyceriden) eine flüssige Säure $C_{17}H_{32}(OH).COOH$ und mindestens zwei verschiedene, gesättigte Fettsäuren, die Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und eine Säure vom Schmelzp.: 42° (vielleicht ein Isomeres der Pentadekylsäure) (HERRMANN, *Ar.* **237**, 359).

* **Rapsöl** (*S. 453*). Das Rüböl enthält die Glyceride der Erucasäure, Rapinsäure und wenig Arachinsäure (REIMER, WILL, *B.* **20**, 2387; PONZIO, *J. pr.* [2] **48**, 487). Giebt beim Schütteln mit Rosanilindisulfit-Lösung Rosafärbung (PALAS, *C.* **1897** II, 225).

* **Ricinusöl** (*S. 453*). Es enthält eine sehr kleine Menge Stearinsäure und Dioxystearinsäure, aber keine Palmitinsäure (KRAFFT, *B.* **21**, 2733).

* **Sesamöl** (*S. 454*). Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* **33**, 559; BELLIER, *C.* **1899** II, 453. Giebt eine intensive Rothfärbung mit einer 1%igen Lösung von Furfurol in 95%igem Alkohol und HCl (VILLAVECCHIA, FABRIS, *C.* **1897** II, 772).

Alkohol $C_{25}H_{44}O + H_2O$. *B.* Aus Sesamöl; in den Mutterlaugen des Sesamins (s. u.) Villavecchia, Fabris, *C.* **1897** II, 773). — Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 137,5°. $[\alpha]_D^{20}$: — 34,23°. Giebt die Reaction mit Furfurol und HCl nicht, absorbirt Halogene. Liefert eine Acetylverbindung. Schmelzp.: 130—131°.

Sesamin $(C_{11}H_{12}O_3)_2$. *B.* Aus Sesamöl durch Verseifung mit alkoholischem KOH, Fällung mit Chlorbaryum und Extraction des Niederschlages mit Alkohol (Villavecchia, Fabris, *C.* **1897** II, 773). — Nadeln aus Alkohol, prismatische Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 123°. $[\alpha]_D^{22}$: 68,36°. Unlöslich in Wasser, Aether, Petroleumäther, Alkalien und Mineralsäuren, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig. Giebt die Reaction mit Furfurol und HCl nicht, absorbirt kein Jod, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Liefert mit HNO_3 zwei Verbindungen (Schmelzp.: 235° und 145°).

b) * **Trocknende Oele** (*S. 454—455*).

* **Leinöl** (*S. 454*). Analytische Constanten amerikanischer Leinöle: Gill, Lamb, *Am. Soc.* **21**, 29).

Cedernussöl (aus sibirischen Cedernüssen), ähnlich dem Leinöl und Hanföl: s. Kryloff, *Ж.* **30**, 924; *C.* **1899** I, 592).

2) * **Thierische Fette** (*S. 455—456*). Spec. Gewicht, Schmelzpunkt, Verseifungszahl, Jodzahl, Acetylzahl von 25 verschiedenen thierischen Fetten: Amthor, Zink, *Fr.* **36**, 3.

* **Eieröl** (*S. 455*). Wird durch Extraction des hartgekochten und getrockneten Eigelbs mit Aether gewonnen, Ausbeute 19%. D^{15}: 0,9144. Zusammensetzung: Oleïn 80—85%, feste Glyceride 16,4%, Cholesterin 1,5%, Lecithin 0,2% und geringe Mengen orangegelber Farbstoffe. Die Fettsäuren bestehen aus: Oelsäure 81,8%, Palmitinsäure 9,6%, Oxysäure 6,4%, Stearinsäure 0,6% (Kitt, *Ch. Z.* **21**, 304).

Fett der Dermoïdcysten des Ovariums: Ludwig, *H.* **23**, 38; v. Zeynek, *H.* **23**, 40.

Kolostrumfett. Tief goldgelb; Geschmack und Geruch widerlich. Schmelzp.: 37,6°. D: 0,8656. Durch fractionirte Krystallisation zerlegbar in ein den grösseren Theil bildendes, in Aether schwer lösliches, weisses, krystallinisches Fett, und eine in Aether sehr leicht lösliche, ölige Flüssigkeit von grosser Viscosität (Eichloff, *C.* **1897** I, 480).

Pferdefett. Zusammensetzung: Amthor, Zink, *Fr.* **31**, 381.

Robbenfett. Enthält die Glyceride der Palmitinsäure, Oelsäure und einer Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Lubarsky, *Ж.* **30**, 45; *C.* **1898** II, 273).

Seehundsfett. Enthält bis zu 17% gesättigte, ca. 83% ungesättigte Säuren (Oelsäure und Hypogaeasäure) (Lubarsky, *J. pr.* [2] **57**, 19).

* **Thrane** (*S. 456*). Jodzahl, Säurezahl u. s. w. für verschiedene Thrane: Fahrion, *Ch. Z.* **23**, 161.

* Wachsarten (*S. 456—457*).

* **Bienenwachs** (*S. 456*). Gehalt an Kohlenwasserstoffen: 12,7—17,5% (Ahrens, Hell, *C.* **1899** I, 952). Bienenwachs italienischer Herkunft: Funaro, *C.* **1899** II, 404. Zur Untersuchung des Bienenwachses vgl. auch: Henriques, *C.* **1897** II, 647; Weinwurm, *Ch. Z.* **21**, 519.

Wachs der Hummeln (Bombus muscarum und Bombus lapidarius). Der Hauptsache nach wahrscheinlich ein Alkohol von der Zersetzung $C_{34}H_{70}O$ (Schmelzp.: 75°) (Sundwik, *H.* **26**, 56).

S. 457, Z. 7 v. u. statt: „64,5°" lies: „51°".

* Derivate der Fettsäuren (*S. 457—498*).

I. * Säurefluoride $C_nH_{2n-1}O.Fl$ (*S. 457*).

1. * Acetylfluorid $C_2H_3OFl = CH_3.CO.Fl$ (*S. 457*). *B.* Aus 15 Thln. Acetylchlorid und 10 Thln. $ZnFl_2$ (bei 250° getrocknet) (Meslans, *A. ch.* [7] **1**, 411). Man leitet trockenes HFl in stark abgekühltes Essigsäureanhydrid, lässt über Nacht stehen, fügt wenig NaFl hinzu und destillirt (Colson, *Bl.* [3] **17**, 59; *A. ch.* [7] **12**, 255). — Wird bei 20° flüssig. Kp_{770}: 20,8°. D^0: 1,0369. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Mit CaO entstehen $CaFl_2$ und Essigsäureanhydrid.

2. Propionylfluorid $C_3H_5OFl = C_2H_5.CO.Fl$. *B.* Aus 125 g $ZnFl_2$ und 150 g Propionylchlorid (MESLANS, GIRARDET, *Bl.* [3] **15**, 877). Aus NaFl, HFl, Propionsäureanhydrid und H_2SO_4 (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 59). Durch Einwirkung von wasserfreier Flusssäure auf Propionsäureanhydrid (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 256). — Flüssigkeit. Kp: 44°. D^{15}: 0,972 (M., G.). Kp_{765}: 43,5°. D^{10}: 0,974 (C.).

2. *Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ (*S. 458—460*).

Darst. Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid (1 Mol.) auf entwässerte, fettsaure Salze (2 Mol. Salz eines einwerthigen Metalles) (Verein f. chem. Ind. Frankfurt, D.R.P. 63593; *Frdl.* **III**, 8). — Durch Einwirkung von etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphortrichlorid auf die entsprechende Säure (eventuell unter gelindem Erwärmen), bis die Menge der sich als wasserhelle Schicht abscheidenden phosphorigen Säure nicht mehr zunimmt (ASCHAN, *B.* **31**, 2346).

Ueber die wechselnde Veränderlichkeit der *Flüchtigkeit* vgl.: HENRY, *C.* **1899** I, 968; *R.* **18**, 247.

Natrium wirkt auf die ätherische Lösung von Säurechloriden unter Bildung von Verbindungen der Form $\begin{matrix} R.C.O.CO.R \\ \ddot{} \\ R.C.O.CO.R' \end{matrix}$, welche durch Verseifung mit Alkalien α-Ketole R.CO. CH(OH).R neben Säuren OH.CO.R liefern; vgl. BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1217.

1. *Acetylchlorid $C_2H_3O.Cl = CH_3.CO.Cl$ (*S. 459*). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

2. *Propionsäurechlorid $C_3H_5O.Cl = C_2H_5.CO.Cl$ (*S. 459*). Beim Behandeln mit Natrium (in ätherischer Lösung) entsteht Hexen(3)-diol(3,4)-Dipropionat $C_{12}H_{20}O_4$ (s. S. 151).

3. Buttersäurechloride C_4H_7OCl (*S. 459*). 1) ****Normalbutyrylchlorid*** $CH_3.(CH_2)_2.CO.Cl$ (*S. 459*). Liefert mit $AlCl_3$ das Triketon $C_{12}H_{18}O_3$. Leitet man aber $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Butyrylchlorid und viel $CHCl_3$ ein, so entstehen Butyron und Buttersäure (COMBES, *Bl.* [3] **11**, 710).

4. *Valeriansäurechloride C_5H_9OCl (*S. 459*).

3) ***Normalvalerylchlorid*** $CH_3.[CH_2]_3.COCl$. Flüssig. Kp: 127—128°. D^{15}: 1,0155 (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 312; **13**, 833).

5. *Capronsäurechloride $C_6H_{11}OCl$ (*S. 459—460*).

1) ****Normalcapronylchlorid*** $CH_3.(CH_2)_4.CO.Cl$ (*S. 459*). Kp: 151—153° (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 637). Kp: 145—146° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 833).

4) ***2-Methylpentansäure(5)-Chlorid*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.COCl$. Kp: 141—142°. D^{20}: 0,9697 (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 833).

6. *Chloride $C_7H_{13}OCl$ (*S. 460*).

1) ****Oenanthylchlorid*** $CH_3.(CH_2)_5.COCl$ (*S. 460*). D^{17}: 0,9667 (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 637). Kp: 174—175°. D^{20}: 0,959 (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 833).

2) ***Isoamylessigsäurechlorid, 2-Methylhexansäure(6)-Chlorid*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.COCl$. *B.* Aus Isoamylessigsäure und PCl_3 auf dem Wasserbade (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **28** II, 277). — Kp_{739}: 168—169°.

3) ***Methylisobutylacetylchlorid, 2,4-Dimethylpentansäurechlorid*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3).COCl$. Flüssig. Kp_{745}: 152—153° (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* **67**, 511).

7. *Chloride $C_8H_{15}OCl$ (*S. 460*).

1) ****Caprylsäurechlorid*** $C_7H_{15}.COCl$ (*S. 460*). Kp_{756}: 194—196°. D^8: 0,973 (HENRY, *C.* **1899** I, 968; *R.* **18**, 252).

2) ***Aethylisobutylacetylchlorid*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).COCl$. Flüssig. Kp: 165—172° (GUYE, JEANPRETRE, *Bl.* [3] **13**, 184).

3. *Pelargonsäurechlorid $C_9H_{17}OCl = C_8H_{17}.COCl$. Kp_{719}: 220°. D^8: 0,998 (HENRY, *C.* 1899 I, 968; *R.* 18, 253).

9. *Chloride $C_{10}H_{19}OCl$ (*S. 460*).

2) ***Diisobutylacetylchlorid*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.Cl).CH_2.CH(CH_3)_2$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 950° (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 62).

3) ***Divaleriansäurechlorid.*** Kp_{60}: 115° (GUERBET, *C. r.* 128, 1003).

16. Cerotinsäurechlorid $C_{26}H_{51}OCl$. Schmelzp.: 47° (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 207).

17. Melissinsäurechlorid $C_{30}H_{59}OCl$. Schmelzp.: 60° (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 211).

S. 460, Z. 12 v. u. statt: „B. 23, *1688" lies: „B.* 13, *1688".*

5. *Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$ (*S. 461—464*).

B. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid (1 Mol.) auf entwässerte fettsaure Salze (3 Mol. bei Salzen mit einwerthigem, 2 Mol. bei Salzen mit zweiwerthigem Metall) (Verein chem. Ind. Frankfurt, D.R.P. 63593; *Frdl.* III, 8). — {Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über erhitzte Salze der Säuren (HENTSCHEL, *B.* 17, 1285}; vgl. D.R.P. 29669, *Frdl.* I, 574). — Die Anhydride der gechlorten und gebromten Säuren lassen sich darstellen durch Destillation jener Säuren mit P_2O_5 im Vacuum: $2CH_2Cl.COOH + P_2O_5 = (CH_2Cl.CO)_2.O + 2HPO_3$ (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2948).

Aus Säurechloriden und Salzen einer anderen Säure (Hptw. S. 461, Z. 17 v. u.) entstehen keine gemischten Anhydride (ROUSSET, *Bl.* [3] 13, 330), *sondern Gemische einfacher Anhydride, die sich durch Destillation trennen lassen:* $2C_2H_3O_2.Na + 2C_7H_5COCl = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O + 2NaCl$. Vgl. indessen S. 166 „Gemischtes Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure".

Säureanhydride wirken auf die Fettsäuren und deren Natriumsalze unter Bildung von Ketonsäuren ein, welche den Bedingungen der Reaction entsprechende, weitere Umlagerungen in Ketone, Ketodilactone u. s. w. erleiden. Die Na-Salze ungesättigter zweibasischer Säuren (z. B. itaconsaures Na) werden schon bei gewöhnlicher Temperatur von Essigsäureanhydrid verkohlt (FITTIG, *B.* 30, 2145).

2. *Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3 = (CH_3.CO)_2O$ (*S. 462—463*). Wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch HCl in Acetylchlorid und Essigsäure gespalten (COLSON, *Bl.* [3] 17, 58). Die acetylirende Wirkung des Essigsäureanhydrids wird durch einen Zusatz von conc. Schwefelsäure sehr begünstigt (FRANCHIMONT; vgl. SKRAUP, *M.* 19, 458; FREYSS, *C.* 1899 I, 835).

*Gemischte Anhydride (*S. 462—463*).

Acetodiphosphorige Säure $C_2H_8O_7P_2 = CH_3.C(OH).[OP(OH)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von krystallisirter phosphoriger Säure mit Acetylchlorid und schliessliches Erhitzen auf 120° (H. v. BAEYER, K. A. HOFMANN, *B.* 30, 1974). — *Darst.* Man lässt ein kalt bereitetes Gemisch von 100 g Eisessig und 80 g PCl_3 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann eine Stunde am Rückflusskühler und schliesslich nach dem Abdestilliren des Chlorids noch einige Minuten auf 120—130°. Alsdann sättigt man mit 7%igem Ammoniakwasser, fügt Salmiak und so viel Chlorcalcium hinzu, dass der anfangs entstandene Niederschlag eben noch verschwindet, und fällt durch Erwärmen der Flüssigkeit auf 60—70° die Säure als $C_2H_4O_7P_2Ca(NH_4)_2$ aus (v. B., K. A. H., *B.* 30, 1973). — Die Säure reducirt Ag-Salzlösung weder in neutraler noch in ammoniakalischer Lösung, wohl aber beim Erwärmen in Gegenwart von NaOH. $KMnO_4$ wird erst beim Kochen reducirt, wobei 2 Atom-Gew. O verbraucht werden. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder verdünnter H_2SO_4 wird die Säure nur unvollkommen in Essigsäure und phosphorige Säure gespalten; nebenher entstehen Wasserstoff, Aldehyd und Phosphorsäure.

Salze: $C_2H_3O_7P_2Na_5 + 3H_2O$. Kugelig vereinigte Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $C_2H_6O_7P_2Na(NH_4)$. *B.* Beim Umkrystallisiren des Dinatriumdiammoniumsalzes oder des Dinatriumtriammoniumsalzes aus deutlich saurer Lösung. — $C_2H_4O_7P_2Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in die heiss gesättigte Lösung des Dinatriumtriammoniumsalzes. Nadeln. — $C_2H_3O_7P_2Na_2(NH_4)_3 + H_2O$. *B.* Die Säure wird halbseitig mit Soda neutralisirt, dann etwas mehr als die dem Alkali äquivalente Menge Salmiak zugefügt und eingeengt. Nadeln; ziemlich löslich in Wasser, leichter in erwärmtem ver-

dünntem NH_3, weniger in conc. NH_3. — $C_2H_3O_7P_2K_5 + 3H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $C_2H_4O_7P_2Ca(NH_4)_2 + H_2O$. *B.* Siehe S. 165 unter Darstellung. Nadeln. Das lufttrockene Salz giebt im Vacuum über Schwefelsäure 52,7% Wasser ab: geht bei 80° in $C_2H_3O_6P_2Ca(NH_4)$ über. — $C_2H_5O_7P_2Ca(NH_3.OH)$ bildet sich in Gegenwart von stark überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin aus dem Calciumdiammoniumsalze. — $C_2H_4O_7P_2Ca(NH_3.OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen des analogen NH_4-Salzes mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkali. Radial vereinte Prismen; in Wasser leichter löslich als das NH_4-Salz. Reducirt FEHLING'sche Lösung stark. — $C_2H_4O_7P_2Mn(NH_4)_2$. Röthliche Nadeln. — $C_2H_5O_7P_2.Ag_3$. *B.* Man erhitzt das Dinatriumtriammoniumsalz auf 110° und fällt mit $AgNO_3$. Stäbchen; in Wasser sehr wenig löslich. — $C_2H_3O_6P_2Ca.Ag$. *B.* Beim Digeriren des Calciumdiammoniumsalzes mit überschüssiger $AgNO_3$-Lösung. Doppelbrechende, farblose oder schwach gelbliche Stäbchen.

Gemischtes Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure $C_3H_4O_3 = CH_3.CO.O.CHO$. *B.* Ameisensäure- und Essigsäure-Anhydrid werden gemischt. Das Reactionsproduct wird fractionirt und das gemischte Anhydrid durch Schütteln mit Petroleumäther, in welchem es fast unlöslich ist, abgetrennt (BÉHAL, *C. r.* **128**, 1460). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 29°. Kp: 105—120° (unter Zersetzung). Wird in der Kälte durch Natriumacetat, Chinolin oder Pyridin unter Bildung von CO und Essigsäure zersetzt. Reagirt mit Alkoholen unter Bildung der betreffenden Ameisenester, ohne dass eine Spur Essigester entsteht. Mit NH_3 entsteht Formamid.

3. *Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3 = (C_2H_5.CO)_2O$ (*S. 463*). Kp: 168,6°. D^0_4: 1,0336. Ausdehnung: $1 + 0,00109109.t + 0,0_638295.t^2 + 0,0_8651461.t^3$ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 286). Specifisches Gewicht und Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 132).

5. *Valeriansäureanhydride $C_{10}H_{18}O_3 = (C_5H_9O)_2O$ (*S. 463*).

1) ****Säure aus Fuselöl.*** $D^{26,7}_4$: 0,92897. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 133.

*Acetylisovaleriansäureanhydrid $C_7H_{12}O_3 = C_2H_3O.O.C_5H_9O$ (*S. 463*). *Ist ein Gemisch*: ROUSSET, *Bl.* [3] **13**, 331.

6. *Anhydride $C_{12}H_{22}O_3$ (*S. 463*).

1) ****Capronsäureanhydrid*** $(C_6H_{11}O)_2O$ (*S. 463*). Bleibt bei —17° flüssig. Kp: 241—243° (nicht unzersetzt). D^{17}: 0,9279: NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 637.

S. 463, Z. 3 v. u. statt: „A. ***96**, 259" lies: „A.* ***86**, 259".*

*Acetylcapronsäureanhydrid $C_8H_{14}O_3 = C_2H_3O.O.C_6H_{11}O$ (S. 463). *Gemisch.*

7. *Oenanthsäureanhydrid $C_{14}H_{26}O_3 = (C_7H_{13}O)_2O$ (*S. 464*). Kp: 255—258°. D^{17}: 0,9123 (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 637).

10. *Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3$ (*S. 464*). *B.* Durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, *Ж.* **31**, 103; *C.* **1899** I, 1070). — Schmelzp.: 55—66°.

10a. Stearinsäureanhydrid $C_{36}H_{70}O_3 = (C_{18}H_{35}O)_2O$. *B.* Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf Na-Stearinat, welches in Benzol suspendirt ist (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 17). Durch Erhitzen von Stearinsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, *Ж.* **31**, 103; *C.* **1899** I, 1070). — Schmelzp.: 71—77° (A.).

11. *Gemischte Arachinsäureanhydride (*S. 464*). *Gemische* (vgl. S. 165).

6. *Superoxyde der Säuren $(C_nH_{2n-1}O)_2O_2$ (*S. 464*).

1. *Acetylsuperoxyd $C_4H_6O_4 = (CH_3.CO)_2O_2$ (*S. 464*). *B.* Entsteht in geringer Menge aus Acetylchlorid, Natriumsuperoxydhydrat und Natriumacetatlösung unter Kühlung (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1726). — *Darst.* Man mischt 19,2 g Wasserstoffsuperoxyd (Kp_{23}: 65°) langsam mit 116 g Essigsäureanhydrid bei —10°, lässt dann 6 Stunden unterhalb +30° stehen, nimmt mit der 4—5fachen Menge Aether auf, behandelt mit kalter 10%iger Sodalösung, trocknet mit $CaCl_2$, destillirt den Aether sehr vorsichtig ab und fractionirt dann im Vacuum. (Vorsicht wegen Explosionsgefahr!) (NEF, *A.* **298**, 288). — Flache, durchsichtige Krystalle von scharfem, stechendem Ozongeruch. Schmelzp.: 30°. Kp_{21}: 63°

(N.). Schmelzp.: 27° (Colson, *Bl.* [3] **17**, 165). Enorm explosiv; etwas löslich in kaltem Wasser; langsam löslich in Sodalösung. Wird durch Natronlauge schnell in Essigsäure und Natriumhyperoxyd gespalten.

7. *Substitutionsproducte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 464—498*).

Vor a. Fluorderivate.

Fluoressigsäure $C_2H_3O_2Fl = CH_2Fl.COOH$. *B.* Siehe den Methylester (Swarts, *Bl.* [3] **15**, 1134). Man verseift den Ester durch die theoretische (allmählich zugesetzte) Menge Baryt. — Schmelzp.: 33°. Kp: 165°. Die Salze sind beständiger, als jene der Chloressigsäure.

Methylester $C_3H_5O_2Fl = C_2H_2FlO_2.CH_3$. *B.* Aus Jodessigsäuremethylester und AgFl oder HgFl (Swarts). — Kp: 104,5°. D^{15}: 1,16126 (Sw.).

Amid. Schmelzp.: 104° (Sw.).

a. *Chlorderivate (*S. 464—477*).

Einbasische Säuren, welche die Gruppe $(CH_3)_2CH.$ enthalten, werden von Chlor stets in der :CH-Gruppe substituirt, gleichviel wie weit diese Gruppe vom Carboxyl entfernt ist, vorausgesetzt, dass bei 100° im directen Sonnenlicht chlorirt wird (Montemartini, *G.* **28** II, 295). — Chlorirung durch Sulfurylchlorid: vgl. Verein f. chem. Ind. D.R.P. 63593; *Frdl.* **III**, 8.

1. *Chlorameisensäure, Chlorkohlensäure $CHO_2Cl = Cl.CO_2H$ (*S. 465—467*).

S. 465, Z. 25 v. u. statt: „Phosphat" lies: „Phosgen".
*S. 465, Z. 23 v. u. statt: „A. **70**, 260" lies: „A. **60**, 260".*

* **Aethylester** $C_3H_5O_2Cl = CClO_2.C_2H_5$ (*S. 466*). Spaltung durch Säuren: Thiele, Dent, *A.* **302**, 256.

* **Perchloräthylester** $C_3O_2Cl_6 = CClO_2.C_2Cl_5$ (*S. 467*). Krystalle. Schmelzp.: 26° —27°. Kp: 209—210°. Kp_{10}: 83—84°. D^{35}_4: 1,73702 (Anschütz, Emery, *A.* **273**, 62).

S. 467, Z. 22 v. o. statt: „Müller, 258, 61" lies: „Müller, A. 258, 61".

* **Propylester** $C_4H_7O_2Cl = CClO_2.C_3H_7$ (*S. 467*). 2) ***Isopropylester.*** Kp_{721}: 103° (Thiele, Dent, *A.* **302**, 269).

Allylester $C_4H_5O_2Cl = CClO_2.C_3H_5$. Flüssig. Kp_{717}: 180° (Th., D., *A.* **302**, 262).

2. *Chloressigsäuren (*S. 467—472*).

* **Chloressigsäure** $C_2H_3O_2Cl = CH_2Cl.CO_2H$ (*S. 467—469*). Nach Pickering und Perkin (*Soc.* **67**, 665, 670) giebt es ausser den schon bekannten zwei Modificationen [α) Prismen, erstarrend bei 61,18°. β) Tafeln, erstarrend bei 56,01°] noch zwei weitere Modificationen (erstarrend bei 50,5° bezw. 43,75°). Die geschmolzene Chloressigsäure erstarrt zur β-Form; letztere entsteht auch beim Verdunsten der Lösung an der Luft. Bringt man in die geschmolzene Säure einen Krystall der α-Form, so erstarrt die Säure zur α-Form.

Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck: Hulett, *Ph. Ch.* **28**, 668. Kp_{20}: 104° —105° (Sudborough, Lloyd, *Soc.* **75**, 476). $D^{64,5}$: 1,3978. Schmelzwärme, Lösungswärme: Pickering. Lösungs- und Neutralisations-Wärme: Luginin, *A. ch.* [5] **17**, 251; Tanatar, *Ж.* **24**, 695. Mol. Verbrennungswärme: 171,0 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [6] **28**, 567). Elektrisches Leitungsvermögen: Kortright, *Am.* **18**, 368. Magnetisches Drehungsvermögen: 3,88 bei 14,4° (Perkin, *Soc.* **69**, 1236).

Zerfällt bei der Destillation durch ein glühendes Rohr unter Bildung von HCl, CO, Formaldehyd und symmetrischem Dichlormethyläther (Grassi-Cristaldi, *G.* **27** II, 502). Mit Hydroxylamin entstehen Oximidoessigsäure und Oximidoessigacetsäure (Hantzsch, Wild, *A.* **289**, 293). Bei der Destillation im Vacuum mit P_2O_5 entsteht das Anhydrid $(C_2H_2ClO)_2O$. Esterificationsconstante: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **75**, 476. Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser und HgO eine Verbindung ClHg.CHCl.COOK + KCl (s. Spl. zu Bd. I, S. 1526) (Hofmann, *B.* **32**, 871, 880).

Salze: $C_2H_2O_2Cl.NH_4$. Unbeständiges Salz, welches durch siedendes Wasser in Glykolsäure verwandelt wird; addirt NH_3 unter Bildung leicht zerfliesslicher Producte. Lösungswärme: —2,7 Cal. (Rivals, *A. ch.* [7] **12**, 504). — $2(C_2H_3O_2Cl).NH_3 + H_2O$. Lösungs-

wärme: —8,9 Cal. (R.). — $Na.C_2H_2ClO_2$. Geschwindigkeit der Zerlegung des Salzes durch Wasser: KASTLE, KEISER, *Am.* **15**, 476. — Kaliumsalz: Zerlegung durch Wasser bei 100°: K., K. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol (K., K.) — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol (K., K.) — $Sr.\bar{A}_2$ (K., K.) — * $Ag.C_2H_2O_2Cl$. Geschwindigkeit der Zerlegung durch Wasser: KASTLE, *Am.* **14**, 586.

* **Aethylester** $C_4H_7O_2Cl = C_2H_2ClO_2.C_2H_5$ (*S. 468*). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Volumen: 493,6 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 531). — Zersetzung durch langes Kochen: VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 438.

Isopropylester $C_5H_9O_2Cl = C_2H_2ClO_2.C_3H_7$. Flüssig. Kp_{760}: 149°. D^{15}_4: 1,0944. Riecht ätherisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (STEINLEN, *C.* **1897** II, 659).

Isobutylester $C_6H_{11}O_2Cl = C_2H_2ClO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{760}: 170°. D^{15}_4: 1,0675. Riecht ätherisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (STEINLEN).

l-Amylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_2H_2ClO_2.C_5H_{11}$. $Kp_{721,7}$: 188—191°. D^{20}_4: 1,055. n_D: 1,4329 bei 21,8°. $[\alpha]_D$: 3,44° bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 288). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196.

* **Chloracetylchlorid** $C_2H_2OCl_2 = CH_2Cl.COCl$ (*S. 468*). *Darst.* Man leitet trockenen Chlorwasserstoff über ein Gemisch von 100 g Chloressigsäure und 150 g P_2O_5 bei ca. 200° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 190). — Zersetzungswärme durch Wasser: RIVALS, *Bl.* [3] **13**, 660; *A. ch.* [7] **12**, 543.

Chloressigsäureanhydrid $C_4H_4O_3Cl_2 = (CH_2Cl.CO)_2O$. *B.* Bei der Destillation im Vacuum von 40 g Chloressigsäure mit wenig überschüssigem P_2O_5 (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2949). — Prismen. Schmelzp.: 46°. Kp_{10}: 109—111°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Mit K_2CO_3 entsteht Polyglykolid.

* **Dichloressigsäure** $C_2H_2O_2Cl_2 = CHCl_2.CO_2H$ (*S. 469—470*). *B.* Der Aethylester entsteht in geringer Menge beim Chloriren von Alkohol (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* **26**, 5757). — Erstarrt bei —10,8° (PICKERING, *Soc.* **67**, 667). $D^{13,5}$: 1,5724. $D^{90,7}$: 1,5163. Schmelzwärme und Lösungswärme: PICKERING. Magnetisches Drehungsvermögen: 5,3 bei 13,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1236). Hydroxylamin erzeugt Oximidoessigsäure. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 476. Das Natriumsalz giebt bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung an der Kathode: Wasserstoff; an der Anode: Kohlensäure, Kohlenoxyd, wenig Sauerstoff (aus der Zersetzung des Wassers) und ein chlorhaltiges, zersetzliches Oel (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **58**, 125).

* **Aethylester** $C_4H_6O_2Cl_2 = C_2HCl_2O_2.C_2H_5$ (*S. 469*). Mol. Verbrennungswärme: 463,3 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 532).

l-Amylester $C_7H_{12}O_2Cl_2 = C_2HCl_2O_2.C_5H_{11}$. $Kp_{720,9}$: 198—200°. D^{22}_4: 1,149. n_D: 1,4456 bei 20,8°. $[\alpha]_D$: 2,77 bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 289).

* **Dichloracetylchlorid** $C_2HOCl_3 = CHCl_2.COCl$ (*S. 470*). *Darst.* Durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über ein erwärmtes Gemisch von 100 g Dichloressigsäure und 150 g P_2O_5 (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 187).

S. 470, Z. 20 v. o. statt: „$C_4H_9Cl_2O_3$" *lies*: „$C_4H_4Cl_2O_3$".

* **Trichloressigsäure** $C_2HO_2Cl_3 = CCl_3.CO_2H$ (*S. 470—472*). Schmelzp.: 57° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 476). $D^{60,6}$: 1,6298. Schmelz- und Lösungs-Wärme: PICKERING, *Soc.* **67**, 675. Abhängigkeit der Lösungswärme von der Verdünnung: RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 510. Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 92,8 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28**, 569). Neutralisationswärme mit KOH: + 14,25 bis 14,75 Cal. (RIVALS, *C. r.* **125**, 574). Elektrische Leitfähigkeit: RIVALS, *C. r.* **125**, 574. Leitfähigkeit der Lösung in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1236. Zerfällt bei 300° im Rohr in Trichloracetylchlorid, CO_2, CO und HCl (ENGLER, STEUDE, *B.* **26**, 1444). Liefert bei der Elektrolyse Trichloressigsäuretrichlormethylester, $CCl_3.CO_2.CCl_3$ (ELBS, KRATZ, *J. pr.* [2] **55**, 502). Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 476. — Salze: $(NH_4.C_2O_2Cl_3)_2 + 5H_2O$. Lösungswärme: —13,7 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 508). — $NH_4.C_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + H_2O$. Lösungswärme: —2,08 Cal. (R.). — $Na.C_2O_2Cl_3 + 2C_2H_4O_2$. Zerfliessliche Nadeln (LESCOEUR, *A. ch.* [6] **28**, 251). — $K.C_2O_2Cl_3 + 2C_2H_4O_2$. Tafeln (LESCOEUR).

Trichlormethylester $C_3O_2Cl_6 = CCl_3.CO_2.CCl_3$. *B.* Man leitet an der Sonne Chlor in Trichloressigsäuremethylester ein (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **273**, 59; vgl. CLOËZ, *A.* **60**, 259). Wird durch Elektrolyse der Trichloressigsäure (am besten aus der concentrirten Lösung ihres gemischten Natrium- und Zinksalzes) erhalten (ELBS, KRATZ, *J. pr.* [2] **55**,

502). — Krystalle. Schmelzp.: 34°. Kp: 191—192°. Kp_{10}: 73—74°. D^{35}_4: 1,67331 (A., E.). Löslich ohne Zersetzung in Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol. Durch Wasser entsteht Trichloressigsäure, Phosgen und Chlorwasserstoff. Durch wenig Alkohol erhält man Trichloressigester und Chlorameisensäureester, durch viel Alkohol in der Wärme statt des letzteren Kohlensäureester. Durch Anilin entsteht Diphenylharnstoff neben Anilinsalzen (E., K.).

* **Amylester** $C_7H_{11}O_2Cl_3 = C_2O_2Cl_3.C_5H_{11}$ (*S. 471*). 2) ***Ester des Dimethyläthylcarbinols*** oder ***des Methylisopropylcarbinols.*** *B.* Aus Amylen und Trichloressigsäure (NERNST, HOHMANN, *Ph. Ch.* **11**, 360). — Kp: 217°.

3) ***l-Amylester.*** $Kp_{720,9}$: 210—212°. D^{22}_4: 1,233. n_D: 1,4517 bei 21,4°. $[\alpha]_D$: 2,71 bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 289).

* **Trichloracetylchlorid** $C_2OCl_4 = CCl_3.COCl$ (*S. 471*). *B.* Durch Oxydation von Perchloräthylen mit Ozon (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). Zersetzungswärme durch Wasser: RIVALS, *Bl.* [3] **13**, 660; *A. ch.* [7] **12**, 545, 574.

* **Anhydrid** $C_4O_3Cl_6 = (C_2Cl_3O)_2O$ (*S. 472*). *Darst.* Man erhitzt 10 Stunden lang auf 200—215° Trichloressigsäure (300 g) mit P_2O_5 (130 g) (SWARTS, *Bl.* [3] **13**, 992). — Bei 8-stdg. Erhitzen mit $SbFl_3$ + Brom entstehen $CCl_2Fl.COFl$, $CCl_2Fl.COCl$ und $CCl_3.COCl$ (SWARTS).

Fluordichloressigsäure $C_2HO_2Cl_2Fl = CCl_2Fl.COOH$. *B.* Aus dem Chlorid oder Fluorid (s. u.) dieser Säure (SWARTS, *Bl.* [3] **13**, 993). — Schmelzp. gegen —20°. Kp: 162,5°.

Aethylester $C_4H_5O_2Cl_2Fl = CCl_2Fl.CO_2.C_2H_5$. Kp: 130° (Sw.).

Fluorid $C_2OCl_2Fl_2 = CCl_2Fl.COFl$. *B.* Entsteht neben $CCl_2Fl.COCl$ und $CCl_3.COCl$ bei 8-stdg. Erhitzen auf 95° von 150 g Trichloressigsäureanhydrid mit 60 g $SbFl_3$ und 50 g Brom (SWARTS, *Bl.* [3] **13**, 992). — Kp: 25—40°. Riecht erstickend. Reagirt heftig mit Wasser.

Chlorid $C_2OCl_3Fl = CCl_2Fl.COCl$. *B.* Siehe das Fluorid (SWARTS). — Siedepunkt gegen 70—75°.

3. * Chlorpropionsäuren (*S. 472—474*).

* **Monochlorpropionsäuren** $C_3H_5O_2Cl$ (*S. 472*).

1) * ***α-Säure*** $CH_3.CHCl.CO_2H$ (*S. 472*). a) * Inactive Säure (*S. 472*).

* **Aethylester** $C_5H_9O_2Cl = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$ (*S. 472*). Beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat entstehen cis- und trans-Tetramethylen-1,3-Dicarbonsäureester (MARKOWNIKOW, *A.* **208**, 334; HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 336).

l-Amylester $C_8H_{15}O_2Cl = C_3H_4ClO_2.C_5H_{11}$. $Kp_{721,7}$: 192—195°. D^{22}_4: 1,032. n_D: 1,4366 bei 21,2°. $[\alpha]_D$': 3,03° bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 290).

b) d-Säure. *B.* Aus d-Milchsäure und PCl_5 (WALKER, *Soc.* **67**, 918).

Methylester $C_4H_7O_2Cl = C_3H_4ClO_2.CH_3$. *B.* Aus d-Chlorpropionsäurechlorid und Holzgeist (WALDEN, *B.* **28**, 1293). — Kp: 132—134° (i. D.). D^{20}_4: 1,1520. $[\alpha]_D$: +19,01°. Zeigt schwache Autoracemisirung: $[\alpha]_D$ sank in 4 Jahren von +19,01° auf +18,84° (WALDEN, *B.* **31**, 1419).

Aethylester $C_5H_9O_2Cl = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$. *B.* Aus d-Chlorpropionsäurechlorid und Alkohol (WALDEN). — Kp_{785}: 146—149°. D^{20}_4: 1,0888. $[\alpha]_D$: +12,86° (W.). Kp_{17-20}: 46,5—47°. $[\alpha]_D$: +19,88° (WALKER, *Soc.* **67**, 919; PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **69**, 829).

Propylester $C_6H_{11}O_2Cl = C_3H_4ClO_2.C_3H_7$. Kp_{12}: 57°. $[\alpha]_D$: +11° (WALKER).

Isobutylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_3H_4ClO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp_{760}: 175—177°. D^{20}_4: 1,0312. n_D^{20}: 1,4247. $[\alpha]_D$: +5,21° (WALDEN, *Ж.* **30**, 541; *C.* **1898** II, 918).

Chlorid $C_3H_4OCl_2 = CH_3.CHCl.COCl$. *B.* Aus 10 g des Calciumsalzes der Fleischmilchsäure und 20 g PCl_5 (WALDEN, *B.* **28**, 1293). — Kp: 103—105°.

c) l-Säure. *B.* Aus l-Milchsäure und PCl_5 (WALKER, *Soc.* **67**, 919).

Methylester $C_4H_7O_2Cl = C_3H_4ClO_2.CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{120}: 78,5—80°. $[\alpha]_D$: —26,83° (WALKER).

2) * ***β-Säure*** $CH_2Cl.CH_2.CO_2H$ (*S. 472*). *B.* Bei der Oxydation von 50 g salzsaurem Acroleïn durch 90 g HNO_3 (D: 1,47) (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 157).

* **Methylester** $C_4H_7O_2Cl = C_3H_4ClO_2.CH_3$ (*S. 472*). *B.* Aus der Säure mit $CH_3.OH$ und HCl (oder aus Acrylsäurechlorid und Holzgeist (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 170). — Kp: 148°. D^0_4: 1,198 (M.; vgl. HENRY, *J. pr.* [2] **31**, 127).

Propylester $C_6H_{11}O_2Cl = C_3H_4ClO_2.C_3H_7$. Kp: 179—181°. D^0: 1,092 (MOUREU).

Isobutylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_3H_4ClO_2.C_4H_9$. Kp: 191—193°. D^0: 1,066 (MOUREU).

*Dichlorpropionsäuren $C_3H_4O_2Cl_2$ (*S. 472—473*).

1) *αα-**Säure*** $CH_3.CCl_2.CO_2H$ (*S. 472*). Das Natriumsalz $Na.C_3H_3Cl_2O_2$ giebt bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung und unter guter Kühlung an der Kathode: Wasserstoff; an der Anode: Kohlensäure, Sauerstoff, ein sehr inertes, nicht aufgeklärtes Gas und ein öliges, leicht erstarrendes Product, das wahrscheinlich α-Dichloräthyl-α-Dichlorpropionsäureester $CH_3.CCl_2.COO.CCl_2.CH_3$ ist (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **58**, 122).

4. *Chlorbuttersäuren (*S. 474—476*).

*Derivate der normalen Buttersäure (*S. 474—475*).

***Chlorbuttersäuren** $C_4H_7O_2Cl$ (*S. 474*).

1) *α-**Säure*** $CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$ (*S. 474*). a) *Inactive Säure. *B.* Die Ester entstehen aus α-Chlorbutyronitril, Alkoholen und Salzsäure (Henry, *C.* **1898** II, 273).

Methylester $C_5H_9O_2Cl = C_4H_6ClO_2.CH_3$. Kp_{756}: 145—146°. D^{14}: 1,0979. Refractionsindex: 1,42526 (Henry).

***Aethylester** $C_6H_{11}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$ (*S. 474*). Kp_{760}: 163—164°. D^{18}: 1,056. Refractionsindex: 1,4243 (Henry).

Propylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.C_3H_7$. Kp_{754}: 182—184°. D^{15}: 1,036. Refractionsindex: 1,42925 (Henry).

b) l-Säure. **Isobutylester** $C_8H_{15}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-α-Oxybuttersäureisobutylester und PCl_5 (Guye, Jordan, *Bl.* [3] **15**, 495). — Kp: 182°. D^{15}: 0,984. n_D: 1,4231. $[\alpha]_D$: —10,5°

2) *β-**Säure*** $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ (*S. 474*).

Methylester $C_5H_9O_2Cl = C_4H_6ClO_2.CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril, Methylalkohol und Salzsäure (Henry, *C.* **1898** II, 273). Aus Crotonsäureester und HCl (H.). — Kp_{750}: 155—156°. D^{14}: 1,0916. Refractionsindex: 1,42729.

***Aethylester** $C_6H_{11}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$ (*S. 474*). *B.* Aus dem Nitril, Alkohol und Salzsäure oder aus Crotonester und HCl (Henry, *C.* **1898** II, 273). Bei Einwirkung von Crotonylchlorid auf Alkohol (Henry, *C.* **1898** II, 663). — Kp: 169,5° (Weidel, Roithner, *M.* **17**, 188). Kp: 165—170°. D^{13}: 1,060. Refractionsindex: 1,42925 (H.).

Propylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.C_3H_7$. *B.* Aus dem Nitril, Propylalkohol und Salzsäure (Henry, *C.* **1898** II, 273). — Kp_{754}: 182—183°. D^{15}: 0,989. Refractionsindex: 1,42727.

3) *γ-**Säure*** $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 474*). *B.* Die Ester entstehen aus γ-Chlorbutyronitril, Alkoholen und Salzsäure (Henry, *C.* **1898** II, 273).

***Methylester** $C_5H_9O_2Cl = C_4H_6ClO_2.CH_3$ (*S. 474*). Kp_{764}: 175—176°. D^{14}: 1,1268. Refractionsindex: 1,43729 (Henry).

***Aethylester** $C_6H_{11}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$ (*S. 474*). Kp_{760}: 186°. D^{13}: 1,114. Refractionsindex: 1,43731 (Henry).

Propylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.C_3H_7$ (*S. 474*). Kp_{754}: 197—198°. D^{15}: 1,088. Refractionsindex: 1,44929 (Henry).

Dichlorbuttersäuren** $C_4H_6O_2Cl_2$ (*S. 474—475*). 1) ****Allo-α,β-Säure $CH_3.CHCl.CHCl.CO_2H$ (*S. 474*). Schmelzp.: 78°. Kp_{20}: 131,5° (Michael, Schulthess, *J. pr.* [2] **46**, 260). Wird von alkoholischem Kali in HCl, α-Chlorcrotonsäure und wenig α-Chlorisocrotonsäure zerlegt.

2) *αβ-***Dichlorbuttersäure (Crotonsäurechlorid)*** (*S. 475*). Kp_{20}: 124,5° (Michael, Schulthess, *J. pr.* [2] **46**, 256). Wird durch überschüssiges Natron in Chlorwasserstoff, wenig α-Chlorcrotonsäure und viel α-Chlorisocrotonsäure zerlegt.

3) * ***Iso-αβ-Dichlorbuttersäure (Isocrotonsäurechlorid)*** (*S. 475*) *ist zu streichen*, vgl. Michael, *J. pr.* [2] **46**, 261.

5) *βγ-***Dichlorbuttersäure*** $CH_2Cl.CHCl.CH_2COOH$. *B.* Durch Verseifung des 3,4-Dichlorbutannitrils (Lespieau, *C. r.* **129**, 225). — Schmelzp.: 49—50°.

Aethylester $C_6H_{10}O_2Cl_2 = C_4H_5O_2Cl_2.C_2H_5$. Kp_{750}: 206—209°. Kp_{14}: 92° (L.).

Trichlorbuttersäuren $C_4H_5O_2Cl_3$ (*S. 475*). 1) *αα*β*-***Säure*** $CH_3.CHCl.CCl_2.CO_2H$ (*S. 475*). *B.* Beim Sättigen mit Chlor unter Kühlung von (mit 5 Thln. CS_2 übergossener) α-Chlorcrotonsäure oder α-Chlorisocrotonsäure (Schmelzp.: 66,5°) (Valentin, *B.* **28**, 2661). — Zerfliessliche Täfelchen (aus Ligroïn). Elektrolyse: Troeger, Ewers *J. pr.* [2] **59**, 464. Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen in CO_2 und 1,1-Dichlorpropen. — $Pb(C_4H_4O_2Cl_3)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

3) *αββ-Trichlorbuttersäure* $CH_3.CCl_2.CHCl.COOH$. *B.* Beim Einleiten (unter Kühlung) von Chlor in. mit 5 Thln. CS_2 übergossene, β-Chlorcrotonsäure oder β-Chlorisocrotonsäure (SZENIC, TAGGESELL, *B.* **28**, 2665). Man lässt 24 Stunden im Dunkeln stehen. — Rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51,5—52°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Bei der Reduction mit Zink entstehen β-Chlorisocrotonsäure und wenig β-Chlorcrotonsäure. Das Natriumsalz zerfällt beim Erhitzen in HCl, CO_2 und 1,2-Dichlorpropen. Liefert mit alkoholischem KOH 2,3-Dichlorcrotonsäure neben wenig 2,3-Dichlorisocrotonsäure.

Derivate der Isobuttersäure (*S. 475—476*).

* *α*-**Chlorisobuttersäure** $C_4H_7O_2Cl = (CH_3)_2CCl.CO_2H$ (*S. 475*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 349,5 g KOH in 10%iger, wässeriger Lösung in 277 g Trichlortrimethylcarbinol (OSTROPJATOW, *Ж.* **28**, 50). — Schmelzp.: 31°. Kp_{50}: 118°. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_4H_6O_2Cl)_2$.

Isobutylester $C_8H_{15}O_2Cl = C_4H_6ClO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor (an der Sonne) in ein Gemisch aus 1 Thl. Isobutylalkohol und 10 Thln. Wasser (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 373). — Flüssig. Kp: 183°. D^{15}_4: 0,998. n_D: 1,435 bei 17°.

αβ-**Dichlorisobuttersäure** $C_4H_6O_2Cl_2 = CH_2Cl.CCl(CH_3).CO_2H$. **Isobutylester** $C_8H_{14}O_2Cl_2 = C_4H_5Cl_2O_2.C_4H_9$. *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf heissen Isobutylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 375). — Kp: 229°. D^{15}_4: 1,155.

5. * Chlorvaleriansäuren (*S. 476*).

* **Chlorvaleriansäuren** $C_5H_9O_2Cl$ (*S. 476*). 1) * *α-Chlorisovaleriansäure* $(CH_3)_2CH.CHCl.CO_2H$ (*S. 476*). *B.* Aus Trichlormethylisopropylcarbinol durch Einwirkung von 10%iger Kalilauge (JOCICZ, *Ж.* **29**, 111; *C.* **1897** I, 1015). — Schmelzp.: 35—35,5°. Giebt durch Erhitzen mit Wasser auf 180° α-Oxyisovaleriansäure.

2) *α-Chlorvaleriansäure* $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.COOH$. *B.* Aus ihrem Nitril mittels concentrirter Chlorwasserstoffsäure (HENRY, *C.* **1899** I, 194).

Methylester $C_6H_{11}O_2Cl = C_5H_8ClO_2.CH_3$. *B.* Aus dem α-Chlorvaleronitril mittels CH_3OH und H_2SO_4 (HENRY, *C.* **1899** I, 194). — Kp_{764}: 160°.

3) *δ-Chlorvaleriansäure* $CH_2Cl.[CH_2]_3.CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 15 g δ-Phenoxylvaleriansäure mit 60 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure (FUNK, *B.* **26**, 2574). Zur Reinigung stellt man den Aethylester dar. — Schmelzp.: gegen 4°. Zerfällt beim Erhitzen zum Sieden in Pentanolid(1,5) und Chlorwasserstoff. Beim Kochen mit Baryt entsteht Pentanolsäure.

Aethylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_5H_8ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 205—206° (FUNK).

4) *β-Chlorisovaleriansäure* $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Isovaleriansäure bei 90° im directen Sonnenlicht (MONTEMARTINI, *G.* **27** II, 368). — Zersetzt sich bei der Destillation. Bildet mit Phenylhydrazin Phenyldimethylpyrazolidon. Wird durch Umsetzung mit KCN und darauf folgende Verseifung in Dimethylbernsteinsäure übergeführt (MONTEMARTINI, *G.* **28** II, 305).

Aethylester $C_7H_{13}O_2Cl = C_5H_8ClO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff (MONTEMARTINI, *G.* **27** II, 368). — Kp_{30}: 101—103°. Kp: 184—190°.

6. * Chlorcapronsäuren (*S. 476*).

* **Säuren** $C_6H_{11}O_2Cl$ (*S. 476*). 2) * *Chlorisocapronsäure, 2-Chlor-2-Methylpentansäure(5)* $(CH_3)_2CCl.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 476*) * **Aethylester** $C_8H_{15}O_2Cl = C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$ (*S. 476*). *B.* Aus Isobutylessigsäure durch Chlorirung bei 100° im Sonnenlicht und darauf folgende Esterificirung (MONTEMARTINI, *G.* **28** II, 293). — Kp_{30}: 115—125°. Kann durch Cyankalium in αα-Dimethylglutarsäure übergeführt werden.

3) *δ-Chlorcapronsäure, 5-Chlorhexansäure(1)* $CH_3.CHCl.[CH_2]_3.COOH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei 2-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Thl. δ-Oxycapronsäureanhydrid mit 10 Thln. $POCl_3$ und 2 Thln. PCl_5 (ZELLNER, *M.* **15**, 31).

Aethylester $C_8H_{15}O_2Cl = C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 217—220° (nicht völlig unzersetzt). D^{20}: 1,04 (Z.).

S. 476, Z. 8 v. u. statt: „B. 23, 253" lies: „B. 23, 2531".

8. * Derivate der Säuren $C_{18}H_{36}O_2$ (*S. 476*).

* **Monochlorstearinsäure** $C_{18}H_{35}O_2Cl = C_{17}H_{34}Cl.CO_2H$ (*S. 476*). *B.* Zur Bildung aus Chlorwasserstoff und Oel- oder Elaïdinsäure {PIOTROWSKI} ist 7-stdg. Erhitzen auf 150°

nöthig. Das Reactionsproduct wird mit Wasser zerlegt und die gewonnene Säure aus Alkohol umkrystallisirt (ALBITZKY, Ж. 31, 100; C. 1899 I, 1070). — Schmelzp.: 38—41°. Die geschmolzene Säure geht beim Abkühlen in eine andere Modification vom Schmelzp. 22° über, welche sich nur allmählich zurückverwandelt. Durch Einwirkung von KOH erhält man dieselbe Oxystearinsäure (Schmelzp.: 83—87°), gleichgültig, ob von Elaïdinsäure oder Oelsäure ausgegangen wird.

9. *Derivate der Säuren $C_{22}H_{44}O_2$ (*S. 476*).

Behenolsäuretetrachlorid $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von Behenolsäuretetrabromid mit $HgCl_2$ und Alkohol (HOLT, *B.* **25**, 2668). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Wird von Natriumamalgam in Behenolsäure übergeführt.

b. *Bromderivate (*S. 477—489*).

B. Durch Eintröpfeln von Brom auf ein erhitztes Gemisch aus der Säure und 5% Schwefel (GENVRESSE, *Bl.* [3] **7**, 365).

β bromirte Säuren entstehen durch Anlagerung von Bromwasserstoff an $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren. R.CH:CH.COOH + HBr = R.CHBr.CH_2.COOH. Aus $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren und Bromwasserstoff entstehen γ-bromirte Säuren (vgl. FITTIG, *A.* **283**, 57).

Ueber Volum-Zunahme und -Abnahme bei Gemischen von α-Bromfettsäureestern und Alkoholen s. BISCHOFF, *B.* **32**, 1957.

Die α-Bromfettsäureester setzen sich mit primär-normalen Natriumalkylaten ziemlich glatt um, wenn die Kette nicht zu lang ist (wie z. B. bei Oktyl). Von Alkoholen mit einer Seitenkette ist Na-Isopropylat am ungünstigsten, dann folgt Isobutylat und Isoamylat. Die gebildeten α-Alkoxyfettsäureester sind z. Th. beständig, z. Th. zerfallen sie in Alkohole und ungesättigte Ester, die sich dann polymerisiren (z. B. Methacrylsäureester und Dimethacrylsäureester) (BISCHOFF, *B.* **32**, 1956).

I. *Bromessigsäuren (*S. 477—479*).

*Monobromessigsäure $C_2H_3O_2Br = CH_2Br.CO_2H$ (*S. 477—478*). *Darst.*: GENVRESSE, *Bl.* [3] **7**, 365. — Schmelzp.: 49—50°. Kp_{15}: 117—118° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 477). Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIGHT, *Am.* **18**, 368. — Bei der Destillation von bromessigsaurem Natrium im Vacuum entsteht Glykolid. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD. Zersetzung der Ester durch langes Kochen: VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 438. — $Na.C_2H_2O_2Br$. *Darst.* Beim Eintragen unter Kühlung von 16,5 g Natrium, gelöst in 165 g Alkohol und 250 ccm Aether, in die Lösung von 40 g Bromessigsäure in 750 ccm Aether (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 46). Gang der Zersetzung durch Wasser: KASTLE, KEISER, *Am.* **15**, 484.

* **2-Bromäthylester** $C_4H_6O_2Br_2 = C_2H_2BrO_2.CH_2.CH_2Br$ (*S. 478*). *B.* Entsteht neben Bromessigsäureäthylenester (s. u.) aus 20 g Glykol und 210 g Bromacetylbromid bei 50—60° (VORLÄNDER, *A.* **280**, 198). — Kp_{30}: 147—148°.

Propylester $C_5H_9O_2Br = C_2H_2BrO_2.C_3H_7$. 1) ***Normalpropylester.*** Flüssig. Kp_{765}: 178°. D^{15}_4: 1,4166. D^{20}_4: 1,4099. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich am Licht gelb (STEINLEN, *C.* **1897** II, 659).

2) ***Isopropylester.*** Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{769}: 165,5°. D^{15}_4: 1,3989. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (STEINLEN, *C.* **1897** II, 659).

Isobutylester $C_6H_{11}O_2Br = C_2H_2BrO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{752}: 188°. D^{15}_4: 1,3327. D^{20}_4: 1,3269 (STEINLEN, *C.* **1897** II, 659).

l-Amylester $C_7H_{13}O_2Br = C_2H_2BrO_2.C_5H_{11}$. Drehungsvermögen: WALDEN, Ж. **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Aethylenester $C_6H_8O_4Br_2 = (C_2H_2BrO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Entsteht neben Bromessigsäure-2-Bromäthylester (s. o.) aus 20 g Glykol und 210 g Bromacetylbromid bei 50—60° (VORLÄNDER, *A.* **280**, 198). — Oel. Kp_{30}: 205—206°. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

* **Dibromessigsäure** $C_2H_2O_2Br_2 = CHBr_2.CO_2H$ (*S. 478*). *Darst.*: GENVRESSE, *Bl.* [3] **7**, 478. — Schmelzp.: 48°. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 477.

* **Aethylester** $C_4H_6O_2Br_2 = C_2HBr_2O_2.C_2H_5$ (*S. 479*). *B.* {Entsteht leicht ... 1 Thl. K(CN) (REMI, Ж. **7**, 263;} vgl. KLEBS, *H.* **19**, 303).

* **Tribromessigsäure** $C_2HO_2Br_3 = CBr_3.CO_2H$ (*S. 479*). Schmelzp.: 131° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 477). Leitfähigkeit der Säure: $\mu\infty$ = 357,9 (SWARTS, *C.* **1898** II, 703). Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD.

*Aethylester $C_4H_5O_2Br_3 = C_2Br_3O_2.C_2H_5$ (*S. 479*). *Darst.* Man leitet HCl-Gas unter Kühlung in eine Lösung von 50 g Tribromessigsäure in 250 g absoluten Alkohol und destillirt (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 98).

S. 479, Z. 32 v. o. statt: „Gal, B." lies: „Gal, A."

Fluorbromessigsäure $C_2H_2O_2BrFl = CHFlBr.CO_2H$. **Aethylester** $C_4H_6O_2FlBr = C_2HO_2BrFl.C_2H_5$. *B.* Aus dem Bromid der Säure mit absolutem Alkohol (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Flüssig. Kp: 150°.

Bromid $C_2HOBr_2Fl = CHBrFl.COBr$. *B.* Bei der Oxydation von Dibromfluoräthylen neben etwas Dibromessigsäurefluorid (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Flüssig. Kp: 116°.

Fluordibromessigsäure $C_2HO_2Br_2Fl = CFlBr_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Fluorid (s. u.) durch Behandlung mit Eiswasser und fractionirte Destillation bei 50—60 mm (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099; **1898** II, 702). — Farblose, hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 26,5°. Kp_{60}: 130°. Kp_{760}: 198°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und Chloroform. Leitfähigkeit: $\mu\infty = 360,1$. Beim Kochen der Lösung entsteht Dibromfluormethan. — Die Salze sind sehr leicht löslich, hinterlassen beim Erhitzen das Bromid des Metalls, zerfallen in heisser wässeriger Lösung unter Abscheidung von Dibromfluormethan und Entwickelung von CO_2. — $Na.C_2O_2Br_2Fl$. Sehr hygroskopisch. — $K.\bar{A}$. Blättchen (aus Alkohol). Nicht hygroskopisch. — $Ca.\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — Das **Amid** bildet weisse Nadeln.

Aethylester $C_4H_5O_2Br_2Fl = C_2FlBr_2O_2.C_2H_5$. *B.* Durch allmählichen Zusatz des Fluorids zu Alkohol in der Kälte und Versetzen der Lösung mit Salzwasser (SWARTS, *C.* **1898** II, 703). — Farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{760}: 173°. D^{12}: 1,7851.

Fluorid $C_2OBr_2Fl_2 = CFlBr_2.CO.Fl$. *B.* Aus s-Difluordibromäthylen durch Oxydation an der Luft (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099; **1898** II, 702). — *Darst.* Durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Tribromacetylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Antimonfluorür und $^1/_3$ Mol.-Gew. Brom am Rückflusskühler auf 130° (neben Tribromacetylfluorid und Fluorchlorbromacetylfluorid). — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 74,5°. Reagirt heftig mit Wasser und Alkohol. Giebt mit Wasser Fluordibromessigsäure.

Fluorchlorbromessigsäure $C_2HO_2ClBrFl = CFlClBr.COOH$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Chlordibromessigsäureester und AgFl bei 200° (SWARTS, *Bl.* [3] **15**, 1135). Man verseift den Ester durch 1 Mol.-Gew. KOH. — Schmelzp. gegen −5°. Kp: 181°.

Aethylester $C_4H_5O_2ClBrFl = CFlClBr.CO_2.C_2H_5$. Kp: 151° (Sw.).

Fluorid $C_2OClBrFl_2 = CFlClBr.COFl$. *B.* Entsteht neben anderen Producten aus $CClBr_2.COCl$ mit $SbFl_3$ und Brom bei 100° (Sw.). — Kp: 51°.

***Chlordibromessigsäure** $C_2HO_2ClBr_2 = CClBr_2.CO_2H$ (*S. 479*). **Fluorid** $C_2OClBr_2Fl = CClBr_2.COFl$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen des Chlorids $CClBr_2.CO.Cl$ (Kp: 167°) mit $SbFl_3$ und Brom auf 100° (SWARTS, *Bl.* [3] **15**, 1135).

2. *Brompropionsäuren (*S. 479—482*).

Brompropionsäuren** $C_3H_5O_2Br$ (*S. 479—480*). 1) * ***α-Säure $CH_3.CHBr.CO_2H$. a) *inactive Säure (*S. 479*). *B.* Aus α-Brompropionylbromid mit wenig überschüssigem Wasser (WEINIG, *A.* **280**, 247). — *Darst.:* GENVRESSE, *Bl.* [3] **7**, 366. — Kp: 203,5° (unter geringer Zersetzung). Kp_{18-19}: 124° (W.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 650. — Bei der Destillation im Vacuum mit P_2O_5 entsteht das Anhydrid $(C_3H_4BrO)_2O$. Hydroxylamin erzeugt α-Oximidopropionsäure. Beim Erhitzen des Methylesters mit $NaNO_2$ (+ Holzgeist) entsteht der Nitrosodilaktylsäureester $C_6H_6N_2O_7(CH_3)_2$ und wenig α-Nitrosopropionsäuremethylester. Mit Natriumalkoholaten setzt sich der Aethylester hauptsächlich zu α-Alkyloxypropionsäureester um (BISCHOFF, *B.* **32**, 1748, 1755, 1761).

Salze: $Na.\bar{A}$. Krystallinisch (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 263). — $Mg.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (WEINIG, *A.* **280**, 248). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser u. Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüne, glänzende Rhomboëder. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylester $C_4H_7O_2Br = C_3H_4BrO_2.CH_3$. Flüssig. $D^{21}{}_4$: 1,4966 (WEINIG).

***Aethylester** $C_5H_9O_2Br = C_3H_4BrO_2.C_2H_5$ (*S. 480*). $D^{21,5}{}_4$: 1,4412 (WEINIG). $D^{20}{}_4$: 1,3935. n_D: 1,4469 (WALDEN, *B.* **28**, 1294). Giebt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 180—200° unter Entwickelung von HBr Bromäthyl, Dibrompropionsäureäthylester ($CH_3.CBr_2.COO.C_2H_5$) und Dibrompropionsäure (EPSTEIN, *C. r.* **124**, 688).

l-Amylester $C_8H_{15}O_2Br = C_3H_4BrO_2.C_5H_{11}$. Drehungsvermögen: Walden, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Chlorid $C_3H_4OClBr = C_3H_4BrO.Cl$. Flüssig. Kp: 131—133°. D^{11}: 1,697 (Collet, *Bl.* [3] **15**, 717).

Bromid $C_3H_4OBr_2 = C_3H_4BrO.Br$ (*S. 480*). $D^{16}{}_4$: 2,0612 (Weinig, *A.* **280**, 247).

Anhydrid $C_6H_8O_3Br_2 = (C_3H_4BrO)_2O$. *B.* Bei der Destillation im Vacuum von α-Brompropionsäure mit P_2O_5 (Bischoff, Walden, *B.* **27**, 2949). — Kp_5: 120°. Mit K_2CO_3 entsteht das Anhydrid der Milchsäure.

b) d-Säure. **Methylester** $C_4H_7O_2Br = C_3H_4BrO_2.CH_3$. $Kp_{135-120}$: 96—93°. $[\alpha]_D$: +42,65° (Walker, *Soc.* **67**, 921).

Aethylester $C_3H_4O_2Br.C_2H_5$. *B.* Entsteht aus 1 Mol.-Gew. PBr_5 und 1 Mol.-Gew. Fleischmilchsäureäthylester, gelöst in Benzol (Walden, *B.* **28**, 1294). — Kp_{775}: 158—165° (i. D.). Brechungsexponent: 1,4475. $[\alpha]_D$: +7,18°.

Isobutylester $C_3H_4O_2Br.CH_2.CH(CH_3)_2$ zeigt Autoracemisirung. $[\alpha]_D$ sank in 3 Jahren von +3,55° auf +0,08° (Walden, *B.* **31**, 1419).

c) l-Säure. *B.* Die Ester entstehen aus l-Milchsäureestern, gelöst in $CHCl_3$, und PBr_5 (Walker, *Soc.* **67**, 921).

Aethylester $C_5H_9O_2Br = C_3H_4BrO_2.C_2H_5$. Kp_{56-59}: 87°. $[\alpha]_D$: —31,45° (W.).

Propylester $C_6H_{11}O_2Br = C_3H_4BrO_2.C_3H_7$. Kp_{32-38}: 86—84°. $[\alpha]_D$: —21,98° (W).

2) **β-Säure* $CH_2Br.CH_2.CO_2H$ (*S. 480*). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 650).

***Dibrompropionsäuren** $C_3H_4O_2Br_2$ (*S. 480—481*). 1) **αα-Säure* $CH_3.CBr_2.CO_2H$ (*S. 480*). *B.* Beim Erhitzen von Monobrompropionsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 180—200° (Epstein, *C. r.* **124**, 688). — Kp_{20}: 126° (Sudborough, Lloyd, *Soc.* **75**, 479). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 651. Esterificationsconstante: Sudborough, Lloyd.

2) **αβ-Säure* $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ (*S. 480*). Umwandlungswärme der bei 51° schmelzenden Form in die bei 63° schmelzende Form: 0,466 —0,775 Cal. Molekulare Lösungswärme in Wasser: —3,967 Cal. Neutralisationswärme durch Kali: 15,43 Cal. (Tanatar, *Ж.* **24**, 618). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 651. Einwirkung von Natriumäthylat: Leighton, *Am.* **20**, 145.

Chlorid $C_3H_3OClBr_2 = CH_2Br.CHBr.COCl$. *B.* Aus Acrylsäurechlorid (gelöst in CS_2) und Brom (Moureu, *A. ch.* [7] **2**, 165). — Flüssig. Kp_{37}: 97—99°. Kp: 191—193° (nicht ganz unzersetzt). D^0: 2,181.

4) *ββ-Säure* $CHBr_2.CH_2.COOH$. *B.* Durch Erhitzen von β-Bromacrylsäure mit HBr im Rohr auf 100° (Thomas-Mamert, *Bl.* [3] **11**, 734). — Orthorhombische Prismen. Schmelzpunkt: 71°. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Bromacrylsäure zerlegt.

3. *Brombuttersäuren (*S. 483—484*).

*Derivate der Normalbuttersäure (*S. 483—484*).

***Monobrombuttersäuren** $C_4H_7O_2Br$ (*S. 483*). 1) **α-Säure* $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$. a) *inactive Säure (*S. 483*). *Darst.*: Genvresse, *Bl.* [3] 7, 366. Elektrisches Leitungsvermögen: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 655. Bei der Destillation im Vacuum mit P_2O_5 entsteht das Anhydrid $(C_4H_6BrO)_2O$. Hydroxylamin erzeugt α-Oximidobuttersäure. Der Aethylester setzt sich mit Natriumalkoholaten hauptsächlich zu α-Alkyloxy-n-Buttersäureestern um (Bischoff, *B.* **32**, 1748, 1755, 1761). — $Na.C_4H_6O_2Br + {}^1/_2H_2O$. Blättchen (Bischoff, Walden, *B.* **26**, 264; *A.* **279**, 100). Liefert bei der Destillation Crotonsäure und α-Oxybuttersäureanhydrid.

Chlorid $C_4H_6OClBr = C_2H_5.CHBr.COCl$. Flüssig. Kp: 150—152°. D^{11}: 1,57 (Collet, *Bl.* [3] **15**, 1102).

Anhydrid $C_8H_{12}O_3Br_2 = (C_4H_6BrO)_2O$. *B.* Bei der Destillation im Vacuum von 58 g α-Brombuttersäure mit 25 g P_2O_5 (Bischoff, Walden, *B.* **27**, 2950). — Kp_{10}: 148—152°.

b) l-Säure. **Isobutylester** $C_8H_{15}O_2Br = C_4H_6BrO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyl-l-Oxybutyrat und PBr_5 in Chloroform (Guye, Jordan, *Bl.* [3] **15**, 495). — Kp: 205°. D^{15}: 1,216. n_D: 1,4483. $[\alpha]_D$: +6,7°.

***Dibrombuttersäuren** $C_4H_6O_2Br_2$ (*S. 483*). 2) **αβ-Säure, Crotonsäurebromid* $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$ (*S. 483*). *B.* Entsteht neben Iso-αβ-Dibrombuttersäure aus α-Bromcrotonsäure oder α-Bromisocrotonsäure und HBr (bei 0° gesättigt) bei 100° (Michael, Schulthess, *J. pr.* [2] **46**, 262). — Mässig concentrirte Natronlauge bewirkt

beim Erwärmen glatte Spaltung in HBr, viel α-Bromisocrotonsäure und wenig α-Bromcrotonsäure. Geht beim Erhitzen mit concentrirter HBr theilweise in Iso-αβ-Dibrombuttersäure über.

3) * ***Iso-αβ-Säure (Isocrotonsäurebromid)*** (*S. 483*). *B.* Entsteht neben αβ-Dibrombuttersäure aus 3 g Isocrotonsäure, gelöst in 30 g CS_2 und 5,6 g Brom bei —20° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 241; vgl. auch MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 371). Aus α-Bromcrotonsäure oder α-Bromisocrotonsäure oder αβ-Dibrombuttersäure und HBr (bei 0° gesättigt) (M.; SCH.). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58—59°. Viel löslicher als αβ-Dibrombuttersäure in Ligroïn etc. Liefert mit Natronlauge α-Bromcrotonsäure und α-Bromisocrotonsäure.

* **Tribrombuttersäure** $C_4H_5O_2Br_3 = CH_3.CHBr.CBr_2.CO_2H$ (*S. 483*). *B.* {Aus α-Bromcrotonsäure $CH_3.CH:CBr.COOH$ (Schmelzp. 92° oder 106,5°) und Brom (beide in CS_2 gelöst) (MICHAEL, NORTON, *Am.* **2**, 16}; VALENTIN, *B.* **28**, 2663). — Glänzende Prismen (aus Aether). Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen in CO_2 und 1,1-Dibrompropen.

* Derivate der Isobuttersäure (*S. 484*).

* **Bromisobuttersäuren** $C_4H_7O_2Br$. 1) * ***α-Säure*** $(CH_3)_2CBr.CO_2H$ (*S. 484*). Kp_{24}: 115° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 479). Bei der Destillation im Vacuum mit P_2O_5 entsteht das Anhydrid $(C_4H_6BrO)_2O$. Der Aethylester setzt sich mit Natriumalkoholaten in siedender Ligroïn-Suspension normal zur α-Aethyloxyverbindung um; in alkoholischer Lösung entsteht unter Alkohol-Abspaltung Methacrylsäureester, der sich polymerisirt. (BISCHOFF, *B.* **32**, 1748, 1755, 1761). Beim Behandeln des Aethylesters mit Isobutyraldehyd und Zink entsteht α-Dimethyl-β-Isopropyläthylenmilchsäureester und Isobuttersäureester. Bei halbjährigem Stehen des Aethylesters mit Zink entsteht die Verbindung $Zn.C_6H_{11}BrO_2$ (DAIN, *Ж.* **28**, 595). Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD (*Soc.* **75**, 479). — Na. $C_4H_6O_2Br + \frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Stäbchen (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 264; *A.* **279**, 109). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Bei der Destillation entstehen Methacrylsäure, Polymethacrylsäure und α-Oxyisobuttersäure.

Anhydrid $C_8H_{12}O_3Br_2 = (C_4H_6BrO)_2O$. *B.* Bei der Destillation im Vacuum von α-Bromisobuttersäure mit P_2O_5 (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2951). — Blättchen. Schmelzp.: 63—65°. Kp_{35}: 135—140°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Geht mit K_2CO_3 in Methakrylsäure über.

* **Dibromisobuttersäuren** $C_4H_6O_2Br_2 = CH_2Br.CBr(CH_3).CO_2H$ (*S. 484*). *B.* {Durch Versetzen einer Lösung von Methacrylsäure in CS_2 mit Brom,} gelöst in CS_2, am Sonnenlicht {(C. KOLBE, *J. pr.* [2] **25**, 373;} FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 553).

4. * Bromvaleriansäuren (*S. 484—486*).

* **Bromvaleriansäuren** $C_5H_9O_2Br$ (*S. 484—485*). 3) * ***α-Bromisovaleriansäure*** $(CH_3)_2CH.CHBr.CO_2H$ (*S. 485*). Bei 1-monatlichem Stehen des Aethylesters mit Zink entsteht die sehr unbeständige Verbindung $(CH_3)_2CH.CH(ZnBr).CO_2C_2H_5$ (DAIN, *Ж.* **28**, 599). Der Aethylester liefert mit Natriumalkoholaten in Ligroïn-Suspension α-Alkyloxyester. Die Reaction ist weniger glatt als bei den niederen Homologen, besonders bei Verwendung von Isopropylalkohol; es erfolgt dann Bildung von Dimethylacrylsäureester unter Abspaltung von Alkohol (BISCHOFF, *B.* **32**, 1748, 1755, 1761).

S. 485, Z. 26 v. u. statt: „$C_5H_8Br_2O_2C_2H_5$" *lies:* „$C_5H_8BrO_2C_2H_5$".

5) ***β-Bromvaleriansäure*** $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen unter Umschütteln von 1 Vol. Penten(2)-Säure(1) mit $1\frac{1}{2}$ Vol. bei 0° gesättigter HBr (FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 73; FITTIG, MACKENZIE, *A.* **283**, 91). — Glänzende monokline (SPENZER, *A.* **283**, 101) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2; wenig löslich in Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entstehen Butylen, β-Oxyvaleriansäure, Penten(2)-Säure(1) und Penten(2)-Säure(5).

6) ***β-Bromisovaleriansäure*** $(CH_3)_2CBr.CH_2.COOH$. *B.* Beim Sättigen bei 0° mit HBr-Gas von Dimethylacrylsäure, gelöst in conc. HBr (AUWERS, *B.* **28**, 1133). Man lässt einige Tage stehen. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; fast unlöslich in kaltem Ligroïn.

7) ***2-Brom-2-Methylbutansäure(1), α-Brom-Methyläthylessigsäure*** $CH_3.CH_2.CBr(CH_3).CO_2H$. Vgl. *Hptw. S. 485, Z. 31 ff. v. u.*, die Angaben von BÖCKING; vgl. ferner: SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* **29**, 58.

Methylester $C_6H_{11}O_2Br = C_5H_8BrO_2.CH_3$. *Darst.* Aus Methyläthylessigsäure durch Bromirung nach dem HELL-VOLHARD-ZELINSKY'schen Verfahren und Zersetzung des ent-

standenen bromirten Säurebromids mit Methylalkohol (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 167). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 65—66°. Kp: 168—170° (ohne Zersetzung).

8) ***4-Brom-2-Methylbutansäure*** $CH_2Br.CH_2.CH(CH_3).COOH$. *B.* Bei 24-stdgm. Stehen von α-Methylbutyrolacton mit gesättigter, wässeriger Bromwasserstoffsäure (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 174). — Braunes, unbeständiges Oel.

*Dibromvaleriansäuren $C_5H_8O_2Br_2$ (*S. 485—486*). 1) *βγ-***Dibromvaleriansäure*** $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$ (*S. 485, s. auch Nr. 5 auf S. 486*). *B.* Aus Aethylidenpropionsäure und Brom (FRÄNKEL, *A.* **255**, 31; FITTIG, MACKENZIE, *A.* **283**, 97). — Glänzende, monokline (MACKENZIE, *A.* **283**, 102) Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65—65,5° (F., M.).

2) *γδ-***Dibromvaleriansäure*** $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 485*). *B.* {Durch Versetzen . . . . von Brom in CS_2 (MESSERSCHMIDT, *A.* **208**, 100}; FITTIG, MACKENZIE, *A.* **283**, 104). — Dünne, monokline (STÖBER, *A.* **283**, 104) Blättchen (aus CS_2).

3) ****2,3-Dibrombutan-2-Carbonsäure, 2,3-Dibrom-2-Methylbutansäure(1)*** $CH_3.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$ (*S. 485*).

a) *Tiglinsäuredibromid (*S. 485*). *B.* Aus Tiglinsäure, in CS_2 gelöst, mit Brom {(JAFFÉ, *A.* **135**, 293; PAGENSTECHER, ... PÜCKERT, *A.* **250**, 244). Man löst . . . . die flüssigen Antheile}. Man krystallisirt aus Ligroïn (Kp: 35°) um (J. WISLICENUS, *A.* **272**, 29). Aus überschüssiger Angelicasäure und Brom entsteht in der Wärme und besonders an der Sonne wesentlich Tiglinsäuredibromid (WISLICENUS, *A.* **272**, 55, 61). — Schmelzp.: 87,5—88°. 1 Thl. löst sich bei 3° in 2,21 Thln. und bei 15,5° in 1,43 Thln. CS_2, bei 14,5° in 1,37 Thln. und bei 21,5° in 1,15 Thln. Benzol; bei 8° in 16,50 Thln. und bei 20° in 8,33 Thln. Pentan; bei 16,5° in 104,7 Thln. und bei 22,5° in 94,8 Thln. Wasser (WISLICENUS).

b) Angelicasäuredibromid. *B.* Man tröpfelt bei Lichtabschluss und unter Eiskühlung eine Lösung von 1 Thle. Angelicasäure in 5 Thln. CS_2 in $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom, gelöst in dem 3-fachen Gewicht CS_2 (J. WISLICENUS, *A.* **272**, 23). Man lässt 1 Tag stehen, verdunstet dann im trockenen Luftstrome und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn (Kp: 35—40°) um. — Versetzt man überschüssige Tiglinsäure, in CS_2 gelöst, an der Sonne (oder in der Wärme) mit Brom, so entsteht neben Tiglinsäuredibromid eine kleine Menge Angelicasäuredibromid (W., *A.* **272**, 64). — Trikline (FOCK, *A.* **272**, 47) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86,5—87°. Liefert mit 1 Mol.-Gew. Wasser ein Oel (Unterschied von Tiglinsäuredibromid). 1 Thl. löst sich bei 3° in 0,32 Thln. und bei 15,5° in 0,21 Thln. CS_2, bei 14,5° in 0,23 Thln. und bei 21,5° in 0,18 Thln. Benzol, bei 8° in 2,84 Thln. und bei 20° in 0,72 Thln. Pentan, bei 17° in 40,3 Thln. und bei 22,5° in 36,6 Thln. Wasser.

4) *αβ-***Dibromisovaleriansäure*** $(CH_3)_2CBr.CHBr.CO_2H$ (*S. 486*). *B.* Aus Dimethylacrylsäure und Brom im Dunkeln (USTINOW, *J. pr.* [2] **34**, 483; MARCKWALD, *B.* **27**, 1226). Beim Eintröpfeln von 1 At.-Gew. Brom, gelöst in 3 Thln. CS_2, in die Lösung von Dimethylacrylsäure in 3—4 Thln. CS_2 (ARIFF, *A.* **280**, 259). Beim Stehen von α-Brom-β-Dimethylacrylsäure mit HBr (bei 0° gesättigt) (M.). — Kurze Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 107,6—108°. Beim Kochen der wässerigen Lösung ihres Natriumsalzes entsteht 1-Brom-2-Methylpropen (s. S. 51).

Aethylester $C_7H_{12}O_2Br_2 = C_5H_7Br_2O_2.C_2H_5$. *B.* Bei langsamem Eintröpfeln unter Kühlung der Lösung von 38 g Brom in 30 ccm CS_2 in die Lösung von 30 g Dimethylacrylsäureester in 30 ccm trockenem CS_2 (PRENTICE, *A.* **292**, 273). Man lässt das Product am Sonnenlicht stehen und verjagt den CS_2 im Vacuum. — Flüssig. Kp_{30}: 127—128°. D^{17}_4: 1,1652°. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

6) *αβ-***Dibromvaleriansäure*** $CH_3.CH_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen bei 0° am Licht von 2 Atom-Gew. Brom, gelöst in 9 Thln. CS_2, in die Lösung von αβ-Pentensäure in wenig CS_2 (FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 72; FITTIG, MACKENZIE, *A.* **283**, 89). Man lässt 24 Stdn. stehen und verdunstet den CS_2 im Vacuum. — Monokline (STÖBER, *A.* **283**, 102) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Sehr leicht löslich in Benzol und CS_2.

7) ***2-Brom-2-Bromomethylbutansäure(1)*** $CH_3.CH_2.CBr(CH_2Br).CO_2H$. *B.* Aus α-Aethylacrylsäure und Brom (FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 541). — Syrup.

8) ***Dibromvaleriansäure*** $C_5H_8O_2Br_2$. *B.* Bei kurzem Stehen von 1 Thl. Butincarbonsäure mit 8—10 Thln. rauchender HBr (ZINCKE, *B.* **28**, 1647). — Glänzende, trimetrische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51—52°. Leicht löslich in Alkohol etc.

5. *Bromcapronsäuren (*S. 486—487*).

*Bromcapronsäuren $C_6H_{11}O_2Br$ (*S. 486*). 5) *β-***Bromcapronsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Hexen(2)-Säure(1) mit überschüssiger,

bei 0° gesättigter HBr (FITTIG, BAKER, *A.* **283**, 122). — Nadeln. Schmelzp.: 34,5—35°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in β-Oxycapronsäure, Säuren $C_6H_{10}O_2$, wenig Hydrosorbinsäure und Pentylen.

6) ***α-Bromisocapronsäure, 4-Brom-2-Methylpentansäure(5)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CO_2H$. Aethylester $C_8H_{15}O_2Br = C_6H_{10}BrO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Bromiren von Isobutylessigester (AUWERS, *A.* **292**, 238; vgl. BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 49). Durch Bromiren von Isobutylessigsäure und Eingiessen des Productes in absoluten Alkohol (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **75**, 168). — Oel. Kp_{43}: 115° (C., L. S.). Kp: 202—204° (unter geringer HBr-Abspaltung). Kp_{24}: 101° (AU.). Kp_{17}: 100—103° (B., P.).

7) ***β-Bromisocapronsäure, 3-Brom-2-Methylpentansäure(5)*** $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 7-tägigem Stehen von 1 Thl. αβ-Isohexensäure mit $1^1/_2$ Thl. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (BRAUN, *M.* **17**, 218). — Flüssig. Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in CO_2, HBr und Isopropyläthylen.

8) ***2-Brom-2,3-Dimethylbutansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CBr(CH_3).CO_2H$. Aethylester $C_8H_{15}O_2Br = C_6H_{10}BrO_2.C_2H_5$. *B.* Man vermischt 50 g αββ-Trimethylpropionsäure mit 75 g PBr_5, fügt nach 1 Stunde allmählich 85 g Brom unter Abkühlen hinzu, erwärmt hierauf allmählich auf 50—100° und giesst schliesslich in das 3-fache Volumen absoluten Alkohols (PERKIN, *Soc.* **69**, 1478). — Sehr stechend riechendes, schweres Oel. Kp_{100}: 130°. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht Trimethylacrylsäure.

9) ***3-Brom-2,3-Dimethylbutansänre(1)*** $(CH_3)_2CBr.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus 1 g Trimethylacrylsäure und 5 ccm Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1481). Aus 2,3-Dimethylbutanol(3)-Säure(1) und Bromwasserstoff (P., *Soc.* **69**, 1484). — Schmelzp.: gegen 87—88°.

Aethylester $C_8H_{15}O_2Br = C_6H_{10}BrO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Alkohol (P., *Soc.* **69**, 1484). — Flüssig. Nicht destillirbar.

* Dibromcapronsäuren $C_6H_{10}O_2Br_2$ (*S. 486*). 7) ***2,3-Dibromcapronsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln, unter Kühlung und am Licht, von 2,61 g Brom, gelöst in 13 g CS_2, in die Lösung von 1,86 g Hexen(2)-Säure(1) in 10 g CS_2 (FITTIG, BAKER, *A.* **283**, 121). — Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 70,5—71,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und CS_2, schwerer in Ligroïn.

8) ***αβ-Dibromisocapronsäure*** $(CH_3)_2CH.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus αβ-Isohexensäure, gelöst in CS_2, und Brom bei 0° (BRAUN, *M.* **17**, 215). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 127°.

9) ***α-Methylbutylencarbonsäuredibromid, 2,3-Dibrom-2-Methylpentansäure(5)*** $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus α-Methylbutylencarbonsäure und Brom (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 175). — Vierseitige Säulen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 104—105°.

10) ***Dibromtrimethylpropionsäure, 2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutansäure(1)*** $(CH_3)_2CBr.CBr(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Trimethylacrylsäure, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (PERKIN, *Soc.* **69**, 1480). — Krystallpulver (aus Ligroïn). Schmelzp.: 190—191° (unter Gasentwickelung).

6. * Bromönanthsäuren (*S. 487*).

* Monobromönanthsäuren $C_7H_{13}O_2Br$ (*S. 487*). 4) ***α-Bromisoamylessigsäure, 2-Methyl-5-Bromhexansäure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$. Aethylester $C_9H_{17}O_2Br = C_7H_{12}O_2Br(C_2H_5)$ *B.* Man behandelt Isoamylessigsäure mit Brom und PBr_5 und führt das entstandene Bromisoamylessigsäurebromid in den Aethylester über (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Kp_{65}: 146°.

5) ***β-Bromisoheptylsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 9-tägigem Stehen von αβ-Isoheptensäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, FEURER, *A.* **283**, 140). — Nädelchen. Schmelzp.: 26—27°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Wasser entstehen αβ-Isoheptensäure, βγ-Isoheptensäure und Hexylen.

6) ***6-Brom-3-Methylsäure-Hexan*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C_2H_4.CH_2Br$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Thl. der Aethersäure $(CH_3O)C_3H_6.CH(CO_2H).C_2H_5$ mit 2 Thln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 993). — Dickflüssig.

Dibromönanthsäuren $C_7H_{12}O_2Br_2$. 1) ***αβ-Dibromisoheptylsäure, 4,5-Dibrom-2-Methylheptansäure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von 2 Mol.-Gew. Brom, gelöst in CS_2, in 1 Mol.-Gew. αβ-Isoheptensäure (FITTIG, FEURER, *A.* **283**, 138). — Monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 116—117°.

2) *βγ-Dibromisoheptylsäure, 3,4-Dibrom-2-Methylheptansäure(6)* $(CH_3)_2CH.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus *βγ*-Isoheptensäure $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH_2.CO_2H$, gelöst in CS_2, und 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (FITTIG, WOLFF, *A.* **288**, 180). — Monokline (FEURER, *A.* **288**, 180) Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 102—103°. Bei längerem Kochen mit Wasser entstehen Isoheptenlacton, Oxyisoheptolacton und *δ*-Dimethyllävulinsäure.

3) *2,3-Dibrom-2,4-Dimethylpentansäure(1)* $(CH_3)_2CH.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Isobutylidenmethylessigsäure und Brom in CS_2 (KIETREIBER, *M.* **19**, 733). — Gelblich weisse Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 73°.

7. *Derivate der Säuren $C_8H_{16}O_2$ (*S. 487*).

*Monobromderivate $C_8H_{15}O_2Br$ (*S. 487*). 3) *β-Bromisooktylsäure, 5-Brom-2-Methylheptansäure(7)* $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen, unter Umschütteln, von *αβ*-Isooktensäure mit 3—4 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, WEIL, *A.* **283**, 286). — Oel. Beim Kochen mit Wasser entstehen *β*-Oxyisooktylsäure, *αβ*-Isooktensäure, *βγ*-Isooktensäure und Heptylen.

4) *Brom-Aethylisobutylessigsäure, 4-Brom-2-Methyl-4-Methylsäure-hexan* $(CH_3)_2CH.CH_2.CBr(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Aethylisobutylessigsäurechlorid mit Brom (GUYE, JEANPRÊTRE, *Bl.* [3] **13**, 184).

Aethylester $C_{10}H_{19}O_2Br = C_8H_{14}BrO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der Bromäthylisobutylessigsäure und Alkohol (G., J.). — Flüssig. Kp_{80-100}: 160—165°.

αβ-Dibromisooktylsäure, 5,6-Dibrom-2-Methylheptansäure(7) $C_8H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, am Licht und unter Umschütteln, von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in 20 Thln. CS_2, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. *αβ*-Isooktensäure in 3 Vol. CS_2 (FITTIG, WEIL, *A.* **283**, 285). Man verdunstet den CS_2 im Vacuum. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58—59°.

8. *Bromnonylsäuren (*S. 487*).

γδ-Dibromisononylsäure, 4,5-Dibrom-2-Methyloktansäure(8) $C_9H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Isononensäure, gelöst in $CHCl_3$, und Brom, am Licht (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 355). — Trikline Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66°.

9. *Bromcaprinsäuren (*S. 487—488*).

α-Bromdiisobutylessigsäure, 4-Brom-2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Heptan $C_{10}H_{19}O_2Br = (C_4H_9)_2CBr.CO_2H$. Aethylester $C_{12}H_{23}O_2Br = C_{10}H_{18}BrO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{27}: 138—140° (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 65). Wird durch Chlorwasserstoff nicht verseift. Giebt mit alkoholischem KOH *α*-Oxydiisobutylessigsäure und *α*-Isobutyl-*β*-Isopropylacrylsäure.

*Dibromcaprinsäure $C_{10}H_{18}O_2Br_2$ (*S. 488*). *B.* Aus *α*-Isopropyl-*β*-Isobutylacrylsäure (*Amyldekylensäure), gelöst in CCl_4, und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung {(HELL, SCHOOP, *B.* **12**, 194}; KOHN, *M.* **17**, 138). — Monokline, glänzende Prismen aus Benzol).

12a. Brompentadekylsäure $C_{15}H_{29}O_2Br$.

B. Bei 15-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Oxypentadekylsäure mit 5 Thln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1815). — Kleine, perlmutterglänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65°.

13a. Bromdaturinsäure $C_{17}H_{33}O_2Br$.

Butterartig. Schmelzp.: 35—38° (GÉRARD, *A. ch.* [6] **27**, 563). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

14a. *α*-Bromarachinsäure $C_{20}H_{39}O_2Br$.

B. Aus Arachinsäure mit amorphem Phosphor und Brom (BACZEWSKI, *M.* **17**, 530). — Seidenglänzende Kryställchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62—64°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und $CHCl_3$. — Na. $C_{20}H_{38}O_2Br$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol) — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallpulver. — $Cu\bar{A}_2$ (bei 100°). Hellblau. Färbt sich bei 100° grasgrün. Schwer löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. (bei 100°). Pulver. Sehr wenig löslich in Alkohol. Zersetzt sich bald am Sonnenlichte (Unterschied von arachinsaurem Silber).

Methylester $C_{21}H_{41}O_2Br = C_{20}H_{38}BrO_2.CH_3$. Nadeln (aus absolutem Methylalkohol). Schmelzp.: 33—35° (B.).

Aethylester $C_{22}H_{43}O_2Br = C_{20}H_{38}BrO_2.C_2H_5$. Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 34—39° (B.) Sehr leicht löslich in Aether, Ligroïn und $CHCl_3$.

15. * Brombehensäuren (*S. 489*).

α-Brombehensäure $C_{22}H_{43}O_2Br$. *B.* 5 g Behensäure, 0,3 g rother Phosphor und 8 g Brom werden auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung erwärmt (Fileti, *G.* **27** II, 298). — Schmelzp.: 70° (aus Alkohol).

Aethylester $C_{24}H_{47}O_2Br = C_{22}H_{42}BrO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 49—51° (F.).

* Dibrombehensäuren $C_{22}H_{42}O_2Br_2$ (*S. 489*). 3) Aus ***Isoerucasäure*** und Brom. Schmelzp.: 44—46° (Alexander, Saytzew, *Ж.* **24**, 489; Saytzew, *J. pr.* [2] **50**, 66).

16. * Bromcerotinsäure (*S. 489*) $C_{26}H_{51}O_2Br$. *Darst.* Aus Cerotinsäure, Brom und Phosphor (Marie, *A. ch.* [7] **7**, 220).

Methylester $C_{27}H_{53}O_2Br = C_{26}H_{50}BrO_2.CH_3$. Schmelzp,: 46,5° (M.).

Dibromcerotinsäure $C_{26}H_{50}O_2Br_2$. Schmelzp.: gegen 30° (M.). Sehr leicht löslich in Benzol.

17. Brommelissinsäure $C_{30}H_{59}O_2Br$. Krystallkörner. Schmelzp.: 79,5° (M., *A. ch.* [7] **7**, 224).

Aethylester $C_{32}H_{63}O_2Br = C_{30}H_{58}BrO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 65°.

Dibrommelissinsäure $C_{30}H_{58}O_2Br_2$. Schmelzp.: 47° (M.).

c) * Jodderivate (*S. 489—492*).

1. * Jodessigsäuren (*S. 489—490*).

* Monojodessigsäure $C_2H_3O_2J = CH_2J.CO_2H$ (*S. 489*). Prismatische Nadeln (aus Ligroïn). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 647. Esterificationsconstante: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **75**, 478.

* Aethylester $C_4H_7O_2J = C_2H_2JO_2.C_2H_5$ (*S. 490*). *B.* Neben Orthojodessigester, Acetylen, Kohlenoxyd und viel Aldehydharz beim Erhitzen (80—100°) einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen mit überschüssigem alkoholischen Kali (2—3 Mol.-Gew.) (Nef, *A.* **298**, 348). — Farbloses, ausserordentlich stechend riechendes, dieAugen sehr stark angreifendes Oel. Kp_{12}: 69°. Kp_{16}: 73° (N.). Kp_{16}: 75—78° (Tiemann, *B.* **31**, 825).

* Dijodessigsäure $C_2H_2O_2J_2 = CHJ_2.CO_2H$ (*S. 490*). *B.* Aus Malonsäure und HJO_3 (s. Trijodessigsäure) (Angeli, *B.* **26**, 596). — Schmelzp.: 110° (A.).

Trijodessigsäure $C_2HO_2J_3 = CJ_3.COOH$. *B.* Beim Aufkochen von 5 g Malonsäure mit einer Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser bis zum Eintreten einer lebhaften CO_2-Entwickelung (Angeli, *B.* **26**, 596). Man kühlt rasch ab und filtrirt nach 2—3 Tagen die ausgeschiedene Trijodessigsäure ab. Das Filtrat scheidet bei weiterem Kochen Dijodessigsäure ab. — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erwärmen mit Essigsäure in CHJ_3 und CO_2.

2. * Jodpropionsäuren $C_3H_5O_2J$ (*S. 490*).

2) * ***β-Säure*** $CH_2J.CH_2.CO_2H$ (*S. 490*). *B.* Bei der Elektrolyse der concentrirten Lösung von bernsteinsaurem Kalium (am + Pol) und KJ-Lösung (am — Pol) (v. Miller, Hofer, Reindel, *B.* **28**, 2436). — Das Natriumsalz zersetzt sich unter Einwirkung des elektrischen Stromes nur langsam unter Bildung von freiem Jod und etwas Jodoform; ausserdem entsteht an der Anode Wasserstoff, an der Kathode CO_2, CO, O und ein nicht brennbares Gas (Troeger, Ewers, *J. pr.* [2] **58**, 128).

*Aethylester $C_5H_9O_2J = C_3H_4JO_2.C_2H_5$ (*S. 490*). *Darst.* Man kocht 100 g β-Jodpropionsäure 4 Stunden lang mit 400 g absoluter alkoholischer Salzsäure (von 10%), versetzt nach dem Erkalten mit 2 Lit. Wasser, neutralisirt mit festem Na_2CO_3 und schüttelt 3 Mal mit Aether aus (Harries, Loth, *B.* **29**, 514). Man verdunstet die mit Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge und destillirt den Rückstand im Vacuum. — Kp_9: 80°.

4. * Jodvaleriansäuren $C_5H_9O_2J$ (*S. 491*).

1) * ***Hydrojodtiglinsäure*** $CH_3.CHJ.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 491*). Bei 20° lösen 100 Thle. Petroleumäther 2,9 Thle., 100 Thle. Wasser 0,64 Thle. Säure (J. Wislicenus, Talbot, Henze, *C.* **1897** II, 262).

2) ****Hydrojodangelicasäure*** $CH_3.CHJ.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 491*). Schmelzp.: 59—60°. 100 Thle. Petroleumäther lösen bei 20° 16,8 Thle., 100 Thle. Wasser bei 20° 1,49 Thle. Säure (J. WISLICENUS, TALBOT, HENZE, *C.* **1897** II, 261).

5. *Jodcapronsäuren $C_6H_{11}O_2J$ (*S. 491*).

2) ***3-Jod-2,3-Dimethylbutansäure(1), β-Jod-αββ-Trimethylpropionsäure*** $(CH_3)_2CJ.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Trimethylacrylsäure oder 2,3-Dimethylbutanol(3)-Säure(1) und HJ (D: 1,96) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1481, 1485). — Krystallinisch. Schmelzp.: 80—82°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

6a. Jodpentadekylsäure $C_{15}H_{29}O_2J$. *B.* Beim Schütteln von Oxypentadekylsäure mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure (von 40%) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1815). — Kleine, perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79°.

7. *Jodstearinsäuren (*S. 491*).

S. 492, Z. 3 v. o. statt: *„entsteht Isoölsäure" lies*: *„entsteht nur Isoölsäure"*.
Chlorjod-Oleodistearin und Chlorjod-Elaidodistearin s. S. 206—207.

7a. *α*-Jodarachinsäure $C_{20}H_{39}O_2J$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 2 g α-Bromarachinsäure mit 1 g KJ und Alkohol (BACZEWSKI, *M.* **17**, 533). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

8. *Jodbehensäure $C_{22}H_{43}O_2J$ (*S. 492*). *B.* Aus Erucasäure (ALEXANDROW, SAYTZEW, *Ж.* **24**, 490; *J. pr.* [2] **49**, 58), Isoerucasäure oder Brassidinsäure und HJ (SAYTZEW, *Ж.* **24**, 496). — *Darst.* Aus 87 g Brassidinsäure, PJ_3 (dargestellt aus 100 g Jod und 10 g Phosphor) und 25 ccm verd. HJ (ALEXANDROW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] **50**, 65). — Alkoholisches Kali erzeugt Isoerucasäure und Erucasäure.

d. *Nitrosoderivate (Isonitrosoderivate, Oximidosäuren, Oximsäuren) (*S. 492—497*).

B. Amide der α-Isonitrososäuren entstehen durch Auflösen von Nitrilen der Amidoxylsäuren $C_2H_5.CH(NH.OH).CN$ in Vitriolöl, wobei die Schwefelsäure gleichzeitig als Oxydationsmittel wirkt. Man verseift die Amide durch Kochen mit Natronlauge von 10% (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1550). — Aus den 1,3-Ketonsäuren (bezw. ihren Estern) entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin nicht die entsprechenden β-Isonitrososäuren, sondern ihre inneren Anhydride, die *Isoxazolone*, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ CH_3.C{:}N.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_3.C : N \end{matrix}\!\!>\!O$$

(HANTZSCH, *B.* **24**, 495). Dagegen bilden sich die Ester der β-Isonitrososäuren, z. B. $CH_3.C(:N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$, durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf ein äquimolekulares Gemisch der β-Ketonsäureester mit Anilin (SCHIFF, *B.* **28**, 2731).

Elektrisches Leitungsvermögen der Isonitrososäuren: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 1. Säuren von der Form $\begin{matrix} R.C.COOH \\ N.OH \end{matrix}$ sind schwächer als Säuren $\begin{matrix} R.C.COOH \\ HO.N \end{matrix}$.

Die *Isoxazolone* sind farblos, krystallisiren gut, reagiren in wässeriger Lösung stark sauer, sind unter Bildung von Salzen leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, zersetzen die Carbonate der Erdalkalimetalle schon in der Kälte, wirken aber auf Oxyde der Schwermetalle nicht ein. Die Salze entstehen durch Austausch von Wasserstoffatomen gegen Metall, nicht durch Aufspaltung der Isoxazolone zu Isonitrososäuren (UHLENHUTH, *A.* **296**, 35—37).

1. *Nitrosoessigsäure (Aethanoximsäure) $C_2H_3O_3N = OH.N{:}CH.CO_2H$ (*S. 492*). *B.* Entsteht neben Oximidoessigacetsäure bei 8—12-stdg. Erwärmen auf 55° von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 4 Mol.-Gew. KOH (H., W.). Man kocht das Product kurze Zeit mit überschüssiger $Ba(OH)_2$-Lösung, wodurch die Oximidoessigacetsäure zerstört wird; oder man fällt die mit NH_3 neutralisirte Lösung mit Kupferacetat, wobei sich nur oximidoessigsaures Kupfer ausscheidet. — *Darst.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf 60° von 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure (oder Dibromessigsäure) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Mol.-Gew. KOH in wässeriger Lösung (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 295). — Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 6. Wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. — $Ba.(C_2H_2O_3N)_2 + 2H_2O$. Blättchen.

*Verbindung $C_8H_{10}O_6N_2$ (*S. 493, Z. 1 v. o.*), **Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester, Glyoximhyperoxyddicarbonsäurediäthylester** $C_8H_{10}O_6N_2 = \begin{matrix} O.N:C.COOC_2H_5 \\ O.N:C.COOC_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Essigesternitrolsäure aus 1 Mol.-Gew. Syn- oder Anti-Isonitrosoacetessigester und 1 Mol.-Gew. HNO_3 (D 1,4) (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 1216, 2684). Beim Erwärmen von Essigesternitrolsäure auf 70—75° (J.). Beim Einleiten unter Kühlung von salpetriger Säure in eine Lösung von 2—3 g ββ-Dioximidobernsteinsäurediäthylester in 20 Thln. Aether (BECKH, *B.* **30**, 155). Man engt die mit Wasser gewaschene und dann getrocknete ätherische Lösung im Vacuum ein. — Kp_{10}: 159° (J.). Kp_{10}: 156—161°; schon unter einem Druck von 40—50 mm tritt beim Destilliren Zersetzung ein (B.). — *$C_8H_{10}O_6N_2.2NH_3 + 2H_2O$. Zersetzt sich bei 200—205° (B.).

*Chlornitrosoessigsäure $C_2H_2O_3NCl = OH.N:CCl.CO_2H$ (?) (*S. 493*). *B.* Der Aethylester entsteht bei 24-stdg. Stehen von Essigesternitrolsäure $C(NO_2)(N.OH).CO_2C_2H_5$ mit conc. Salzsäure (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 1217).

2. *Nitrosopropionsäuren $C_3H_5O_3N$ (*S. 493*).

1) ***α-Säure, Propanoxim(2)-Säure*** $CH_3.C(:N.OH).CO_2H$ (*S. 493*). *B.* Bei 8-tägigem Erwärmen auf 60° von α-Brompropionsäure mit Hydroxylamin (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 297). — Zersetzt sich bei 178° stürmisch, ohne zu schmelzen (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1551). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 7; WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 651.

Methylester $C_4H_7O_3N = C_3H_4NO_3.CH_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben einem Körper $C_8H_{12}O_7N_2 = O[CH_3.C.(NO).CO_2.CH_3]_2$ (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 887) aus α-Brompropionsäuremethylester und $NaNO_2$ (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 299). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 69°. — $Ag.C_4H_6O_3N$. Niederschlag.

***Aethylester** $C_5H_9O_3N = C_3H_4NO_3.C_2H_5$ (*S. 493*). *B.* Entsteht bei 10-tägigem Stehen von 100 g α-Brompropionsäureester mit 300 g Alkohol und 100 g $NaNO_2$, gelöst in 300 g H_2O (LEPERCQ, *Bl.* [3] **9**, 630; **11**, 295). Man lässt an der Luft verdunsten und zieht dann mit Aether aus. — Entsteht neben einem Oele $C_{10}H_{16}O_7N_2$ bei längerem Stehen von α-Brompropionsäureester mit $NaNO_2$ (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 886). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelp.: 94°. Schwärzt sich gegen 200°. Kp: 213°.

2) ***β-Säure, Propanoxim(3)-Säure*** $OH.N:CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 493*). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 17.

***Dioximidopropionsäure, Propandioxim(2,3)-Säure** $C_3H_4O_4N_2$ (*S. 494*).
1) ***Labile Form.*** Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**. 26.
2) ***Stabile Form.*** Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 26.

Oximanhydrid der labilen Form, Furazancarbonsäure $O\langle\begin{matrix} N:CH \\ N:C.CO_2H \end{matrix}$ *siehe Hptw. I, S. 1218.*

3. *Nitrosobuttersäure $C_4H_7O_3N$ (*S. 494*).

*Derivate der Normalbuttersäure (*S. 494*).

1) ***α-Oximidobuttersäure, Butanoxim(2)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.C(NOH).CO_2H$ (*S. 494*). *B.* Die Ester entstehen bei längerem Stehen von α-Brombuttersäureester mit KNO_2 (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 885). Aus α-Brombuttersäure und Hydroxylamin, wie α-Oximidopropionsäure (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 297). — Schmelzp.: 151° (unter Zersetzung) (WLEÜGEL). Schmelzp.: 154° (H., W.). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 8.

Methylester $C_5H_9O_3N = C_4H_6NO_3.CH_3$. *B.* Bei 2-wöchentlichem Stehen von 1 Thl. α-Brombuttersäuremethylester, gelöst in 4 Thln. Holzgeist, mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (1 Thl. $NaNO_2$, 2 Thle. Wasser) (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 884). — Krystalle. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge.

Aethylester $C_6H_{11}O_3N = C_4H_6NO_3.C_2H_5$. Amorph. Schmelzp.: 51° (LEPERCQ).

2) ***β-Oximidobuttersäure, Butanoxim(3)-Säure(1)*** $CH_3.C(NOH).CH_2.CO_2H$ (*S. 494*). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 17. — Das Ba-Salz ist zu streichen (vgl. UHLENHUTH, *A.* **296**, 51).

Aethylester $C_6H_{11}O_3N = C_4H_6O_3N.C_2H_5$. *B.* Man löst ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Anilin in einer concentrirten wässerigen Lösung von $NH_3O.HCl$ auf und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus (SCHIFF, *B.* **28**, 2731). — Oel. Liefert mit HNO_2 das Dioxim $C_6H_{10}O_4N_2$. Mit Diazobenzolchlorid entsteht Ketomethylisoxazolon-Phenylhydrazon.

***Anhydrid (Methylisoxazolon)** $C_4H_5O_2N$ = $CH_3.C.NH$ / $CH.CO$ >O (*S. 494*) (NEF, *A.* **270**, 328) bezw. $CH_3.C$=N / $CH_2.CO$ >O. *B.* Beim Kochen von Acetessigsäureanilidoxim mit Natron oder Eisessig (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1169). — *Darst.* Aus dem Oxim des Acetessigesters (2 g) durch Versetzen mit conc. Ammoniak (5 ccm), Einkochen auf ca. 2 ccm und Zersetzen des gebildeten Ammoniumsalzes des Methylisoxazolons mit conc. Salzsäure (1 ccm); Reinigung durch das Ba-Salz (UHLENHUTH, *A.* **296**, 46). — Leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, heissem Chloroform, heissem Wasser; schwer löslich in Benzol, Petroleumäther, CS_2, kaltem Chloroform. Giebt mit Ferrichlorid tintenartige Färbung (s. a. HANTZSCH, *B.* **24**, 497). Zeigt bei der kryoskopischen Untersuchung in Benzollösung einfaches, in Naphtalinlösung doppeltes Molekulargewicht.

Die Salze (UHLENHUTH) leiten sich von dem Anhydrid $C_8H_8O_3N_2$ durch Vertretung eines H-Atoms ab. Ammoniumsalz $C_8H_{11}O_3N_3$. Nadeln. — $C_8H_7O_3N_2K$. Farblose monokline Tafeln. — $C_{16}H_{14}O_6N_4Ba + 1^1/_2H_2O$. Schwach gelbliche, lange, verfilzte Nadeln aus wässerig-alkoholischer Lösung. — Methylaminsalz $C_9H_{13}O_3N_3$. Farblose Prismen; Schmelzp.: 177—178° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. — Aethylaminsalz $C_{10}H_{15}O_3N_3$. Monokline Krystalle; Schmelzp.: 135—136°; leicht löslich in Alkohol und Wasser; unlöslich in Aether. — Dimethylaminsalz $C_{10}H_{15}O_3N_3$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 109—111°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Aether. — Diäthylaminsalz $C_{12}H_{19}O_3N_3$. Schmelzp.: 112—114°; leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Anilinsalz $C_{14}H_{15}O_3N_3$. Monokline Tafeln; Schmelzp.: 150—151°; löslich in Alkohol; unlöslich in Wasser und Aether. — Naphtylaminsalz $C_{18}H_{17}O_3N_3$. Weisse Blättchen; Schmelzp.: 116°; löslich in Alkohol. — Phenylhydrazinsalz $C_{14}H_{16}O_3N_4$. Weisse Blättchen; Schmelzp.: 102—103° unter starker Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser; reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte.

Methylester des Methylisoxazolonanhydrids $C_9H_{10}O_3N_2 = C_8H_7N_2O_3.CH_3$. *B.* Aus dem Ag-Salz durch CH_3J (UHLENHUTH, *A.* **296**, 55). — Durchsichtige, vierseitige Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 74—75°; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester des Methylisoxazolonanhydrids $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. Quadratische Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (UHLENHUTH, *A.* **296**, 55).

*$\alpha\beta$-**Diisonitrosobuttersäure, Dioximidobuttersäure, Butandioxim(2,3)-Säure** $C_4H_6O_4N_2$ (*S. 495*). 1) ***Syn-Derivat*** $CH_3.C$——$C.CO_2H$ / $N.OH$ $OH.N$ $+ 2H_2O$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben dem Oximidomethylisoxazolon, aus $\alpha\alpha$-Dibromacetessigester und freiem Hydroxylamin (EPPRECHT, *A.* **278**, 86). Beim Erwärmen von Oximidomethylisoxazolon mit Sodalösung (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2679). — Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 495. Die freie Säure wandelt sich in Oximidomethylisoxazolon (S. 183) um. Concentrirte HNO_3 erzeugt Peroxydiisonitrosobuttersäure (s. u.). — $Ag.C_4H_5O_4N_2 + H_2O$. Kryställchen. Schwärzt sich oberhalb 90° (JOVITSCHITSCH). Explodirt, rasch erhitzt, heftig.

***Aethylester** $C_6H_{10}O_4N_2 = C_4H_5O_4N_2.C_2H_5$ (*S. 495*). Schmelzp.: 140° (unter Gasentwickelung). Giebt mit concentrirtem NH_3 erhitzt (Rohr, Wasserbad) Methylglyoxim carbonsäureamid, Methylglyoxim, Methylfurazancarbonsäureamid, Oximidomethylisoxazolon und eine nach Essigsäure riechende Säure (ERBSTEIN, *Ar.* **236**, 150).

Peroxydiisonitrosobuttersäure $C_4H_4O_4N_2 + H_2O$ = $CH_3.C$——$C.COOH$ / $N.O.O.N$ $+ H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Diisonitrosobuttersäure in eiskalte HNO_3 (D: 1,45) (ANGELI, *B.* **26**, 594). Beim Auflösen von diisonitrosobuttersaurem Silber in HNO_3 (D: 1,3) (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2679). Entsteht neben Nitromethylisoxazolon (s. S. 183) beim Erwärmen von Oximidomethylisoxazolonsilber mit HNO_3 (D: 1,2) (J.). Beim Versetzen einer siedenden Lösung von 4 g Diisonitrosoisosafrolhyperoxyd in 800 ccm, Natron enthaltendem Wasser mit einer Lösung von 28 g $KMnO_4$ in 1,6 L. Wasser (A.). — Grosse, monokline (NEGRI, *G.* **23** II, 33) Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 62°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 92°. Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Nadeln (Schmelzp.: 47°). Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton; fast unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_4H_3O_4N_2$. Niederschlag. Blättchen (aus heissem Wasser). Verpufft heftig oberhalb 100°.

Aethylester $C_6H_8O_4N_2 = C_4H_3N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen von Diisonitrosobuttersäureester mit HNO_3 (D: 1,2) (JOVITSCHITSCH). — Oel. Kp: 240—242°.

2) * ***Amphi-Derivat*** $\underset{\ddot{N}.OH}{CH_3.C}$——$\underset{\ddot{N}.OH}{C.CO_2H}$ (*S. 495*). *B.* Beim Eintröpfeln von überschüssigem $NaNO_2$ in eine abgekühlte Lösung von Acetessigesteroxim in H_2SO_4 von 30% (SCHIFF, *B.* **28**, 2731).

* **Oximidomethyl syn Oxazolon, Oximidomethylisoxazolon** $C_4H_4O_3N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ = $\underset{\ddot{N}\text{———}\dot{O}}{CH_3.C.C(N.OH).CO}$ $+ \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 495*). *B.* Beim Erwärmen auf 100° von Syn- oder besser Anti-Isonitrosoacetessigester mit einer concentrirten Lösung von $NH_3O.HCl$ (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2096, 2675). Beim Verdunsten einer Lösung von Diisonitrosobuttersäure (JOV.). — Schmelzp.: 141—142° (unter Zersetzung). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 3,68 Thle. Löslich in Alkalien mit intensiv rother Farbe. Bei der Oxydation mit concentrirter HNO_3 entsteht Nitromethylisoxazolon (s. u.). Uebergang in Methylglyoximcarbonsäure: GUINCHARD, *B.* **32**, 1734. Liefert beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. Kalilauge Blausäure und 1-Methyl-3-Oximidoäthyl-Isoxazolonoxim(2) $C_6H_9O_3N_3$ (s. Sppl. zu S. 992). Zerfällt beim Kochen mit Chlorwasserstoff in CO_2, NH_3O, Ameisensäure(?), Blausäure und die gleiche Verbindung $C_6H_9O_3N_3$. Wird durch $FeCl_3$ tief dunkelroth gefärbt. Bei mehrtägigem Stehen der wässerigen Lösung, rascher beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht Diisonitrosobuttersäure. Bei der Oxydation des Silbersalzes mit HNO_3 entstehen Peroxydiisonitrosobuttersäure (s. S. 182) und Nitromethylisoxazolon. — Rothes Kaliumsalz $C_4H_3O_3N_2K$ =

N O

$CH_3.C.C.C.OK$ (?) fällt bei Zusatz von etwas mehr als ein Mol.-Gewicht Kaliumäthylat zur

N——O

alkoholischen Lösung des Oxazolons in einer Kältemischung. Rosarothes Pulver (G.). — Gelbes, saures Kaliumsalz $C_4H_3O_3N_2K + C_4H_4O_3N_2$ entsteht bei Anwendung von ½ Mol.-Gewicht Kaliumäthylat (G.). — $Ag.C_4H_3O_3N_2$ (über H_2SO_4). *B.* Beim Fällen der mit concentrirter HNO_3 versetzten Lösung von Oximidomethylisoxazolon mit $AgNO_3$ (J.). Entsteht auch aus dem rothen Kaliumsalz und $AgNO_3$ in methylalkoholischer Lösung (G.). Carminrother Niederschlag. Explodirt heftig bei 110°.

Oximidomethylisoxazolonmethyläther $C_5H_6O_3N_2$ = $\underset{\ddot{N}\text{———}\dot{O}}{CH_3.C.C(:N.OCH_3).CO.}$ *B.* Aus dem Silbersalz des Oximidomethylisoxazolons und Jodmethyl (GUINCHARD, *B.* **32**, 1733). — Farblos. Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Chlormethylisoxazolon $C_4H_4O_2NCl = CH_3.C\langle^{N\text{——}O}_{CHCl.\dot{C}O}$. *B.* Bei Einwirkung 15%iger kalter Natronlauge auf das Oxim des α-Chloracetessigsäureanilids (SCHIFF, VICIANI, *B.* **30**, 1160). — Lange, farblose Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 86—87°. Unlöslich in Ligroïn.

Nitromethylisoxazolon $C_4H_4O_4N_2 = CH_3.C\langle^{N\text{——}O}_{CH(NO_2).\dot{C}O}$. *B.* Entsteht neben Peroxydiisonitrosobuttersäure (s. S. 182) beim Erwärmen von Oximidomethylisoxazolon mit HNO_3 (D: 1,2) (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2096, 2682). Zur Reinigung wird das Silbersalz dargestellt. — Krystalle (aus heissem Alkohol). Warzen (aus HNO_3 [D: 1,2]). Zersetzt sich bei 123°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Zerfällt beim Kochen mit Normal-Natronlauge in NH_3, CO_2, HNO_2, Blausäure und Essigsäure. Schmeckt süss. Zerfällt mit concentrirter Kalilauge in CO_2 und Nitroacetoxim. Mit Brom entsteht Dibromnitroacetoxim (Spl. zu S. 1029). — $NH_4.C_4H_3O_4N_2$. Krystalle. — $Na.C_4H_3O_4N_2 + 2H_2O$. Grosse Prismen. Schmelzp.: gegen 75°, bei weiterem Erhitzen verpufft es. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt intensiv süss. — $Ag.C_4H_3O_4N_2$. Niederschlag. Seideglänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

3) ***γ-Oximidobuttersäure, Butanoxim(4)-Säure(1)*** $CH(NOH).CH_2.CH_2.CO_2H$.

Dichlor-γ-Oximidobuttersäuremethylester, Dichlorbernsteinaldoximsäuremethylester $C_5H_7O_3NCl_2 = CH(NOH).C_2H_2Cl_2.CO_2.CH_3$(?) *B.* Durch Sättigung der Lösung des Chlormaleïnsäurealdoxims (s. S. 192) in Methylalkohol mit Chlorwasserstoffgas (HILL, ALLEN, *Am.* **19**, 667). — Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibrom-γ-Oximidobuttersäuremethylester, Dibrombernsteinaldoximsäuremethylester $C_5H_7O_3NBr_2 = CH(NOH).C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$(?). *B.* Durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung des Brommaleïnaldoximsäuremethylesters mit Bromwasserstoff (H., A., *Am.* **19**, 660). — Kleine, flache Prismen. Schmelzp.: 161—162°.

Tribrom-γ-Oximidobuttersäure, Tribrombernsteinaldoximsäure $C_4H_4O_3NBr_3$ = $CH(NOH).C_2HBr_3.CO_2H$(?). *B.* Durch Erwärmung von Brommalcïnaldoximsäure in Chloroform mit Brom bei Ausschluss von Feuchtigkeit auf 75—80° (H., A., *Am.* **19**, 661). — Rechtwinklige Tafeln; Schmelzp.: 133—150° unter Zersetzung; trüben sich an der Luft. Wird durch Wasser unter Bildung von Dibromacroleïnoxim zersetzt.

Chlorbrom-γ-Oximidobuttersäuremethylester, Chlorbrombernsteinaldoximsäuremethylester $C_5H_7O_3NClBr$ = $CH(NOH).C_2H_2ClBr.CO_2.CH_3$(?) (H., A., *Am.* **19**, 660). — *B.* Durch Sättigung der Lösung von Brommaleïnaldoximsäuremethylester in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff. — Lange, dünne, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 167—168°. Löslich in heissem Wasser. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

Derivate der Isobuttersäure.

α-Nitrosoisobuttersäure (Wahre Nitrosoisobuttersäure, 2-Nitroso-2-Methylpropansäure) $C_4H_7O_3N$ = $(CH_3)_2C(NO).CO_2H$.

Methylester $C_5H_9O_3N = (CH_3)_2C(NO).CO_2.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in eine verdünnte salzsaure Lösung von Hydrazoisobuttersäureester unter starker Stickstoffentwickelung (Gomberg, *A.* **300**, 77). — Gelbes, in der Hitze grünes Oel. Schwerer als Wasser. Lässt sich mit Wasserdampf, aber nicht im Vacuum, unzersetzt destilliren. Löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Säuren und Alkalien. Scheidet beim Stehen Krystalle eines Polymeren ab. Reducirt Permanganat, aber nicht Silberlösung oder Fehling'sche Lösung; giebt die Liebermann'sche Reaction. Wird durch Zinkstaub in alkoholischer, chlorcalciumhaltiger Lösung reducirt zu einer Verbindung, die mit alkalischer Silberlösung in der Kälte reagirt (Amidoxylisobuttersäureester?).

Polymerer Nitrosoisobuttersäuremethylester $(C_5H_9O_3N)_x$. *B.* Wird aus dem monomolekularen Ester beim Stehen abgeschieden. — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Nimmt vor dem Schmelzen grüne Färbung an (G., *A.* **300**, 80).

Aethylester $C_6H_{11}O_3N$ = $C_4H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* und Verhalten wie bei dem Methylester. — Oel (G., *A.* **300**, 80).

4. *Nitrosovaleriansäuren (*S.* 496).

*{**Oximidovaleriansäuren**}, **Methylketoximpropionsäuren** $C_5H_9O_3N$. 1) ****α-Säure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(NOH).CO_2H$ (*S.* 496). Elektrische Leitfähigkeit: Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* **10**, 9.

2) ****γ-Säure*** $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S.* 496). Elektrische Leitfähigkeit: Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* **10**, 23.

3) ****Nitrosomethyläthylessigsäure, 2-Methylbutanoxim(3)-Säure(1)*** $CH_3.C(NOH).CH(CH_3)CO_2H$ (*S.* 496).

Dimethylisoxazolon $C_5H_7O_2N$ = $\begin{matrix}CH_3.C:N \\ \cdot \\ CH_3.CH.CO\end{matrix}\!\!>O$ bezw. $\begin{matrix}CH_3.C.NH \\ \because \\ CH_3.C.CO\end{matrix}\!\!>O$. *B.* Man versetzt eine concentrirte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.-Gew.) in einer Kältemischung nach und nach mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. NaOH und schüttelt ausserhalb der Kältemischung mit Methylacetessigester (1 Mol.-Gew.) (Uhlenhuth, *A.* **296**, 56). — Blendend weisse Nadeln. Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten und daraus durch Mineralsäuren wieder fällbar; leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, siedendem Wasser, Anilin und siedendem CS_2. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ rothbraun gefärbt. — Salze: Saures Baryumsalz $C_{10}H_{12}O_4N_2Ba + C_5H_7O_2N + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Alkohol. — Neutrales Silbersalz $C_5H_6O_2NAg$. Zunächst käsiger, dann krystallinischer Niederschlag. Nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; leicht löslich in Ammoniak. — Saures Silbersalz $C_5H_6O_2NAg + C_5H_7O_2N$. Grosskrystallinische Masse. Schmelzp.: 197°. Nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Ammoniak.

5. *Säuren $C_6H_{11}O_3N$ (*S.* 496). 1) ****Nitrosodiäthylessigsäure, 3-Methylsäure-Pentanoxim(2)*** $CH_3.C(NOH).CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S.* 496).

Methyläthylisoxazolon $C_6H_9O_2N$ = $\begin{matrix}CH_3.C—N \\ \cdot \\ C_2H_5.CH.CO\end{matrix}\!\!>O$ bezw. $\begin{matrix}CH_3.C.NH \\ \because \\ C_2H_5C.CO\end{matrix}\!\!>O$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylacetessigester (Uhlenhuth, *A.* **296**, 60). — Weisse Nadeln oder Prismen von schwachem, angenehm aromatischem Geruch. Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroleumäther, Alkalien und Alkalicarbonaten; ziemlich leicht löslich in heissem Wasser mit stark saurer Reaction. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ rothbraune Färbung.

Salze: Baryumsalz $C_{12}H_{16}O_4N_2Ba + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction. — Saures Silbersalz $C_6H_8O_2NAg + C_6H_9O_2N$. Zunächst käsiger, dann krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Ammoniak; unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Nitromethyläthylisoxazolon $C_6H_8O_4N_2$ = $CH_3.C$—$C(NO_2)C_2H_5$ / $N.O.CO$. *B.* Bei 20 Minuten langem Kochen von Nitromethylisoxazolonsilber mit 1 Mol.-Gew. C_2H_5J und absolutem Alkohol (Jovitschitsch, *B.* **28**, 2098). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 68°.

3) ***δ-Oximidocapronsäure, γ-Acetylbuttersäureoxim, Hexanoxim(5)-Säure(1)*** $CH_3.C(:N.OH).C_3H_6.CO_2H$. *B.* Bei 20-stdg. Stehen von 6 g γ-Acetylbuttersäure mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in wenig Wasser, und 7 g KOH (Bentley, Perkin, *Soc.* **69**, 1512). Man sättigt mit festem $(NH_4)_2SO_4$ und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 104—105° (B., P.); 103—104° (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 319). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Hexandioxim(4,5)-Säure(1) $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH)(CH_2)_2.CO_2H$ s. *Spl. zu S. 603.*

4) ***α-Oximidoisobutylessigsäure, 2-Methylpentanoxim(4)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(N.OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Amids (s. d.) mit Natronlauge von 10% (v. Miller, Plöchl, *B.* **26**, 1557). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 159—160°. — $Ag.C_6H_{10}O_3N$.

5) ***2-Methylpentanoxim(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.C(:NOH).CH(CH_3).CO_2H$.

Methyläthylchlorisoxazolon $C_6H_8O_2NCl$ = $CH_3.CCl.CO$ / $C_2H_5.C$—N >O. *B.* Aminomethyläthylisoxazol wird mit Wasser bedeckt und mit Chlor behandelt (Hanriot, Reynaud, *Bl.* [3] **21**, 14). — Beim Kochen mit HCl entsteht unter Abspaltung von CO_2 α-Chlordiäthylketon.

Methyläthylbromisoxazolon $C_6H_8O_2NBr$ = $CH_3.CBr.CO$ / $C_2H_5.C$—N >O. *B.* Durch Einwirkung von Brom und H_2O auf Aminomethyläthylisoxazol (Hanriot, *C. r.* **112**, 798; Hanriot, Reynaud, *Bl.* [3] **21**, 15). — Oktaëder. Schmelzp.: 41°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform; auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig. Giebt beim Lösen in KOH Methyläthylketoloximcarbonsäure.

Verbindung $C_{11}H_{16}O_3N_2$. *B.* Durch Behandlung des Methyläthylbromisoxazolons mit Hg oder KOH (Hanriot, Reynaud, *Bl.* [3] **21**, 17). — Schmelzp.: 137°.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_4N_2$ = $O.CO.C.(CH_3)$—$(CH_3).C.CO.O$ / N—$C.C_2H_5$ $C_2H_5.C$—N ? *B.* Methyläthylbromisoxazolon wird mit Hg oder Na-Amalgam behandelt (Hanriot, Reynaud, *Bl.* [3] **21**, 17). — Schmelzp.: 187°.

5a. Nitrosoönanthsäuren $C_7H_{13}O_3N$. 1) ***2-Methylhexanoxim(3)-Säure(6), δ-Dimethylävulinsäureoxim*** $(CH_3)_2CH.C(NOH)CH_2.CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 88—89° (Tiemann, Semmler, *B.* **31**, 2312).

2) ***2-Methyl-2-Methylsäurepentanoxim(4), 2-Mesitonsäureoxim*** $(CH_3)_2C.(CO_2H).CH_2.C(NOH).CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Stehen von mesitonsaurem Natrium mit Hydroxylaminchlorhydrat (Weidel, Hoppe, *M.* **13**, 612). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol.

6. *Säuren $C_8H_{15}O_3N$ (*S 497*). 1) ****Nitrosotriäthylessigsäure, 3-Aethyl-3-Methylsäure-Pentanoxim(2)*** $CH_3.C(NOH).C(C_2H_5)_2.COOH$ (*S. 497*).

***Aethylester** $C_{10}H_{19}O_3N = C_8H_{14}NO_3.C_2H_5$ (*S. 497*). *B.* Aus gleichen Mol.-Gew. Diäthylacetessigester, Hydroxylaminchlorhydrat und Soda durch Kochen in alkoholischer Lösung (Betti, *G.* **28** I, 274). — Farblose Krystalle aus Alkohol durch Wasser. Schmelzp.: 56—57°. Durch Alkalien nicht verseifbar. Natriumverbindung schwer löslich in NaOH.

2) ***Oktanoxim(5)-Säure(1)*** $C_3H_7.C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 1,7 g Butyrylbuttersäure mit 0,9 g $NH_3O.HCl$ und Soda (Wolffenstein, *B.* **28**, 1465). — Syrup.

3) ***3,3-Dimethylhexanoxim(2)-Säure(6), γ-Dimethylacetylbuttersäureoxim*** $CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 97—98° (Perkin, *Soc.* **73**, 845).

4) ***3,3-Dimethylhexanoxim(5)-Säure(1)*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der entsprechenden Ketonsäure durch NH_4OCl (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 178). — Kleine Blättchen aus Aether durch Petroleumäther; leicht löslich in allen organischen Mitteln ausser Petroleumäther.

7. 2,6-Dimethylheptanoxim(5)-Säure(1) $C_9H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH.C(:N.OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Oximirung der entsprechenden Ketonsäure (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2893). — Schmelzp.: 67—68°; schwer löslich in Wasser.

8. Säuren $C_{10}H_{19}O_3N$. 1) ***2,6-Dimethyloktanoxim(3)-Säure(8), Menthoximsäure*** $CH_3.CH(CH_3).C(NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Nitrosomenthon beim Eintragen während 4 Stunden unter Umrühren von 76 g Isoamylnitrit in ein abgekühltes Gemisch aus 100 g Menthon und 25 g conc. HCl (BAEYER, MANASSE, *B.* **27**, 1914). Nach 2 Stunden setzt man 25 g conc HCl hinzu und extrahirt die Säure mit verdünnter Natronlauge. — Bei 1-tägigem Stehen der mit 8,8 Thln. Soda versetzten Lösung von 10 Thln. Oxymenthylsäure und $5^1/_2$ Thln. $NH_3O.HCl$ in 50 Thln. Alkohol (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 371). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5° (BA., MAN.). Schmelzpunkt: 96,5° (BECKM., MEHRL.). Schmelzp.: 103° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 27). Löslich in 23,69 Thln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in NH_3O und Oxymenthylsäure. — $Na.C_{10}H_{18}O_3N$. Krystallinisch. Zerfliesslich. — $Cu(C_{10}H_{18}O_3N)_2$. Hellgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ag.C_{10}H_{18}O_3N$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{23}O_3N = C_{10}H_{18}NO_3.C_2H_5$. Oel (BECKMANN, MEHRLÄNDER). Schwer löslich in Wasser, leicht in conc. Natronlauge.

Acetylderivat $C_{12}H_{21}O_4N = C_{10}H_{18}O_2:N(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus Menthoximsäure mit Acetylchlorid und überschüssigem Essigsäureanhydrid (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 374). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 91°.

2) ***4,4-Dimethyloktanoxim(2)-Säure(8)*** $CH_3.C(:NOH).CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 101—101,5° (LÉSER, *C. r.* **128**, 735; *Bl.* [3] **21**, 548).

3) ***3-Methoäthylheptanoxim(6)-Säure(1)*** $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.CH[CH(CH_3)_2].CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Bisnitrosotetrahydrocarvon und Aether-Chlorwasserstoff (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 31). — Krystalle. Schmelzp.: 75—78°.

9. Nitrosoundekansäure, Undekanoximsäure $C_{11}H_{21}O_3N = CH_3.C(NOH).(CH_2)_8.CO_2H$ (?). *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Undekanonsäure, gelöst in $1^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3, mit 1,1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (WELANDER, *B.* **28**, 1449). — Nicht erstarrendes Oel. — $Ag.C_{11}H_{20}O_3N$. Niederschlag.

10. Säure $C_{12}H_{23}O_3N = CH_3.C(N.OH).CH(C_2H_5).C_3H_6.CH(C_2H_5).CO_2H$, *s. Hptw. Bd. I, S. 612, Z. 31 v. o.*

11. Nitrosooktodekansäuren.

Diisonitrosostearinsäure, Oktodekandioxim(9,10)-Säure(1), 9,10-Diketoximstearinsäure $C_{18}H_{34}O_4N_2 = CH_3.[CH_2]_7.C(NOH).C(NOH).[CH_2]_7.CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Stearoxylsäure mit 4 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 1 Mol.-Gew. NaOH (+ wenig Alkohol) (SPIECKERMANN, *B.* **28**, 277). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°.

Elaidinsäurenitrosylchlorid $C_{18}H_{34}O_2Cl(NO)$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in eine Lösung von 5 g Elaidinsäure in 50 ccm $CHCl_3$ (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **65**, 329). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

12. Nitrosobehensäuren.

1) ***Dokosanoxim(14)-Säure(1), Ketobehensäureoxim*** $C_{22}H_{43}O_3N = C_8H_{17}.C(N.OH).[CH_2]_{12}.CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Ketobehensäure $C_{22}H_{42}O_3$ mit 1 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 3 Mol.-Gew. NaOH (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 840, 1867; FILETI, *G.* **23** II, 401) (vgl. BARUCH, *B.* **27**, 176). — Schmelzp.: 49—51° (F.). Leicht löslich in Holzgeist, Aether und Eisessig; schwer in Alkohol; äusserst leicht in $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Pelargonylaminotridekansäure. Beim Kochen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

Aethylester $C_{24}H_{47}O_3N = C_{22}H_{42}NO_3.C_2H_5$ (vgl. BARUCH, *B.* **27**, 176). *B.* Beim Behandeln der Lösung von Ketobehensäureoxim in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (HOLT,

Baruch, *B.* **26**, 841). — Schmelzp.: 28—29°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Aceton, mässig in Aether.

2) ***Dokosandioxim(13,14)-Säure(1), 13,14-Diketoximbehensäure*** $C_{22}H_{42}O_4N_2$ = $CH_3.(CH_2)_7.C(:N.OH).C(:N.OH).(CH_2)_{11}.CO_2H$. *B.* Analog der 9,10-Diketoximstearinsäure (s. S. 186 sub Nr. 11) (Spieckermann, *B.* **28**, 278). Man entfernt die mitgebildete Ketoximketobehensäure durch warmes Benzol. — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

c. *Nitroderivate (*S. 497—498*).

1. *Nitroessigsäure $C_2H_3O_4N = CH_2(NO_2).CO_2H$ (*S. 497*).

Essigesternitrolsäure, Oximidonitroessigester $C_4H_6O_5N_2 = C(NO_2)(N.OH).COOC_2H_5$. *B.* Entsteht neben Essigsäure und Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester (oder Syn- oder Anti-Isonitrosoacetessigester) und 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,2) Jovitschitsch, *B.* **28**, 1215, 2684). Man lässt $^3/_4$ Stunde unter Kühlung stehen, versetzt dann mit 2—3 Vol. Wasser und extrahirt mit Aether. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Aeusserst leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Wird schon durch Wasser zersetzt. Wirkt stark ätzend. Geht beim Erwärmen auf 70—75°, wie auch bei längerem Stehen, in Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester (s. Hptw. S. 493, Z. 1 v. o. u. Spl. dazu) über. Mit conc. HCl entsteht Chloroximidoessigester.

2. *β-Nitropropionsäure $C_3H_5O_4N = CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$ (*S. 497*). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 652.

2a. α-Nitrobuttersäure $C_4H_7O_4N = CH_3.CH_2.CH(NO_2).CO_2H$.

α-Nitro-β-Isonitrosobuttersäureanhydrid $CH_3.C{<}{N \text{—} O \atop CH(NO_2)}{>}CO$ = **Nitromethylisoxazolon**, s. S. 183.

4. *Nitrocapronsäure $C_6H_{11}O_4N$ (*S. 497—498*.

3-Nitro-3-Methylsäure-Pentan $(C_2H_5)_2C(NO_2).CO_2H$.

Oxim(2)-Anhydrid ${CH_3.C{=\!=}N.O \atop C_2H_5.C(NO_2).CO}$ = **Nitromethyläthylisoxazolon** s. S. 185.

*S. 497, Z. 3 v. u. statt: „A. **151**" lies: „A. **191**".*

6. *Nitrocaprinsäuren $C_{10}H_{19}O_4N$ (*S. 498*).

2,6-Dimethyl-3-Nitrooktansäure(8) $(CH_3)_2CH.CH(NO_2).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Nitromenthon und Natriumäthylat (Konowalow, *Ж.* **27**, 410). — Oel. Kp_{13}: 190—195° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Wasser. — $Na_2.C_{10}H_{17}O_4N + C_2H_5(OH)$ (über H_2SO_4).

B. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 498—529*).

B. Ester der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen in kleiner Menge bei der Elektrolyse von Kaliumsalzen der Monoalkylester der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (Brown, Walker, *A.* **274**, 55):

$$(C_2H_5)_2C{<}{CO_2.C_2H_5 \atop CO_2K} + O = CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + CO_2 + KHO.$$

— αβ-ungesättigte Säuren R.CH:CH.CO_2H und βγ-Säuren R.CH:CH.CH_2.COOH entstehen beim Kochen von β-Oxysäuren mit Natronlauge von 10%. Bei der Destillation dieser β-Oxysäuren entstehen aber grössere Mengen der αβ-Säuren, als der βγ-Säuren.

Die βγ-ungesättigten Säuren (1 Mol.-Gew.) gehen bei 10—20-stdgm. Kochen mit Natronlauge von 10% theilweise in αβ-Säuren über; daneben entstehen kleine Mengen von β-Oxysäuren (Fittig, *A.* **283**, 50). Die Trennung der beiden Reihen von ungesättigten Säuren beruht darauf, dass bei 5 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Säure mit 5 Thln. oder auch mehr Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 [D: 1,84] und 1 Vol. Wasser), unter Umschütteln, so dass Lösung erfolgt, die βγ-Säuren in isomere Anhydride von Oxysäuren (γ-Lactone) übergehen, die αβ-Säuren aber nicht. Man lässt erkalten, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, kocht 10 Minuten lang am Kühler und schüttelt dann mit

Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit überschüssiger Sodalösung geschüttelt. Dann bleibt im Aether das Anhydrid der γ-Oxysäure gelöst, und in der Sodalösung ist die $\alpha\beta$-Säure enthalten.

Theorie der Umlagerung von $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren in $\alpha\beta$-ungesättigte unter Annahme von Partialvalenzen: THIELE, *A.* **306**, 119.

Die $\beta\gamma$-Säuren werden von $KMnO_4$ zu Dioxysäuren oxydirt, die leicht in Anhydride übergehen; diese Anhydride verlieren in der Wärme 1 Mol. H_2O und liefern Anhydride ungesättigter Oxysäuren, welche durch Kochen mit Natronlauge in Ketonsäuren umgewandelt werden.

Die $\alpha\beta$-Säuren schmelzen höher und sieden um 8° höher als die isomeren $\beta\gamma$-Säuren. Sie werden durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 nicht verändert. Sie verbinden sich mit HBr zu β-bromirten gesättigten Säuren. $KMnO_4$ erzeugt beständige Dioxysäuren.

Durch gelinde Reduction werden nur diejenigen ungesättigten Carbonsäuren in gesättigte Säuren übergeführt, welche die Doppelbindung benachbart zur Carboxylgruppe enthalten (α-β-ungesättigte Säuren). Zur Erklärung dieses Verhaltens s. THIELE, *A.* **306**, 101.

Ungesättigte labile Säuren (Isocrotonsäure, Angelicasäure, Maleïnsäure) werden in wässeriger oder Schwefelkohlenstofflösung durch Spuren von Brom im Sonnenlicht sehr schnell in die beständigeren stereoisomeren Säuren (Crotonsäure, Tiglinsäure, Fumarsäure) umgelagert (J. WISLICENUS, *C.* **1897 II**, 259).

Nomenclatur. Wie bei den gesättigten Säuren (*siehe Hptw. I, S. 388*). Für die Numerirung sind die für die Numerirung der Kohlenwasserstoffe aufgestellten Regeln massgebend.

```
 4   3   2 1                 1   2   3   4   5
CH3.CH:C.COOH               CH2:CH.CH2.CH2.COOH
        |
       CH3
2-Methyl-Buten-(2)-Säure(1)     Penten-(1)-Säure(5).
```

I. *Acrylsäure $C_3H_4O_2 = CH_2{:}CH.CO_2H$ (*S. 500—506*). *B.* Beim Kochen von 1,1-Dichloraceton mit K_2CO_3-Lösung von 10% (FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 555). — *Darst.* Man kocht 1 Mol.-Gew. (108,5 g) β-Chlorpropionsäure 4—5 Stdn. lang mit 2,2 Mol.-Gew. Natronlauge (Totalvolumen 1,5 L). Man giebt 0,6 Mol.-Gew. verdünnter H_2SO_4 hinzu und destillirt im Dampfstrom (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 158). — D^{16}_4: 1,0621. Mol. Brechungsvermögen: 27,61 (EYKMAN, *R.* **12**, 161). — N_2H_4 erzeugt Pyrazolidon $C_3H_6N_2O$.

* **Aethylester** $C_5H_8O_2 = C_3H_3O_2.C_2H_5$ (*S. 501*). *Darst.* Aus rohem Dibrompropylalkohol (Allylalkoholdibromid) durch Oxydiren mit Salpetersäure zu Dibrompropionsäure, Esterificiren der letzteren mit Alkohol und Salzsäuregas und Behandlung des Dibrompropionsäureäthylesters mit Zink (VORLAENDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 317).

Acrylsäurechlorid $C_3H_3OCl = C_2H_3.COCl$. Flüssig. Raucht an der Luft. Kp: 75—76°. D°: 1,14 (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 161). — Bei der Einwirkung auf Alkohole entstehen Ester der Chlorpropionsäure.

Acrylsäureanhydrid $C_6H_6O_3 = (C_3H_3O)_2O$. Flüssig. Kp_{35}: 97°. D°: 1,094°. (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 167). — Wandelt sich bald in eine feste Masse um.

S. 502, Z. 14 v. o. statt: „*A.* ***479***" *lies*: „*A.* ***179***".

* **Trichloracrylsäure** $C_3HO_2Cl_3 = CCl_2{:}CCl.CO_2H$ (*S. 502*). *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. d.). Aus dem Hexachlor-m-Diketopentamethylen durch Spaltung mittels 10%iger Natronlauge (ZINCKE, ROHDE, *A.* **299**, 380). — Schmelzp.: 73° (FRITSCH, *A.* **297**, 317); 74—75° (Z., R.); leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser. — $C_3O_2Cl_3.Ag$.

Aethylester $C_5H_5O_2Cl_3 = CCl_2{:}CCl.COOC_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von Orthotrichloracrylsäureäthylester (s. S. 118) mit conc. HCl (FRITSCH, *A.* **297**, 316). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{50}: 112—114°. Kp: 192—194°. D^{20}_4: 1,3740. n_D^{20}: 1,4839. Liefert durch Einwirkung von Natriumalkoholat-Lösung den α-Chlor-β-Diäthoxyacrylsäureester.

Anhydrid $C_6O_3Cl_6 = (CCl_2{:}CCl.CO)_2O$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g der Säure mit 5 g PCl_3 auf ca. 80° (FRITSCH, *A.* **297**, 317). — Krystallinisch. Schmelzp.: 39—40°. Unlöslich in Wasser.

Brompropensäure, β-Bromacrylsäure $C_3H_3O_2Br = CHBr{:}CH.CO_2H$ (stereoisomer mit der Säure von WALLACH, *S. 503*?). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Löslich in Wasser. Vgl.: LESPIEAU, *A. Ch.* [7] **11**, 256.

S. 503, Z. 21 v. o. statt: „*ββ-Dibrompropionsäure*" *lies*: „*αβ-Dibrompropionsäure*".

* $\alpha\beta$-**Dijodacrylsäure** $C_3H_2O_2J_2 = CHJ:CJ.CO_2H$ (*S. 505*). Esterbildung: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 92.

*S. 505, Z. 26 v. u. statt: „**119**" lies: „**19**".*

* **Paracrylsäure** $(C_3H_4O_2)_8$ (Klimenko, Rafalowicz, *Ж.* **26**, 412) (*S. 506*). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° Hydrakrylsäureäthylester.

2. * Säuren $C_4H_6O_2$ (*S. 506*).

1) * ***α-Crotonsäure, Buten(2)-Säure(1)*** $CH_3.CH:CH.CO_2H = \begin{array}{c}H.C.CH_3\\ \cdot\cdot\\ H.C.CO_2H\end{array}$ (*S. 506*). Das kryoskopische Verhalten deuten Bruni und Gorni (*R. A. L.* [5] **8** I, 461) zu Gunsten der Raumformel $\begin{array}{c}CH_3.C.H\\ \cdot\cdot\\ H.C.CO_2H\end{array}$. — *B.* Bei der Destillation von α-brombuttersaurem Natrium (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 101). Durch Oxydation von Crotonaldehyd mit Silberoxyd oder an der Luft (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 211). — Zum Umkrystallisiren der Säure nimmt man Ligroïn. — Aenderung des Schmelzpunkts durch Druck: Hulett, *Ph. Ch.* **28**, 665. D^{72}: 0,9730. Mol. Brechungsvermögen: 36,26 (Eykman, *R.* **12**, 161). Schmelzwärme: Brunner, *B.* **27**, 2106. Mol. Verbrennungswärme: 478,5 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 416). Neutralisationswärme mit KOH: +13,397 Cal. (Pisarjewsky, *Ж.* **29**, 343; *C.* **1897** II, 170). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 686. — * $Na.C_4H_5O_2$. 1 Thl. löst sich bei 15° in 340 Thln. Alkohol von 98—99% und bei 11° in 380 Thln. absolutem Alkohol (Michael, Schulthess, *J. pr.* [2] **46**, 245).

* **Methylester** $C_5H_8O_2 = C_4H_5O_2.CH_3$ (*S. 507*). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 185° entsteht eine Verbindung $C_5H_8SO_2$.

1-Amylester $C_9H_{16}O_2 = C_4H_5O_2.C_5H_{11}$. Kp_{750}: 190—192°. D^{20}: 0,8958. $[\alpha]_D$: 4,24° (Walden, *Ph. Ch.* **20**, 573).

Crotonylchlorid $C_4H_5OCl = CH_3.CH:CH.COCl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_3 auf Crotonsäure (Henry, *C.* **1898** II, 663). — Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit. Kp: 124—125°. D^{16}: 1,295. Giebt bei der Einwirkung auf Alkohol den β-Chlorbuttersäureester.

* **Chlorcrotonsäuren** $C_4H_5O_2Cl$. 1) * ***α-Säure*** $CH_3.CH:CHCl.CO_2H = \begin{array}{c}H.C.CH_3\\ \cdot\cdot\\ Cl.C.CO_2H\end{array}$ (*S. 507*). Liefert mit Chlor (+ CS_2) 2,2,3-Trichlorbuttersäure.

2) * ***β-Säure (Chlortetracrylsäure)*** $CH_3.CCl:CH.CO_2H = \begin{array}{c}Cl.C.CH_3\\ \cdot\cdot\\ H.C.CO_2H\end{array}$ (*S. 508*). *B.* β-Chlorisocrotonsäure wandelt sich beim Erhitzen im Rohre auf 100° mit 4 Thln. HCl (von 28%) theilweise um in β-Chlorcrotonsäure (Michael, Clark, *J. pr.* [2] **52**, 328). Entsteht in kleinen Mengen neben β-Chlorisocrotonsäure, beim Behandeln von 2,3,3-Trichlorbuttersäure mit Zink (Szenic, Taggesell, *B.* **28**, 2667). — Wandelt sich bei 20-stdg. Erhitzen auf 130° grösstentheils in β-Chlorisocrotonsäure um. Zerfällt mit Kalilauge von 6—7% allmählich in HCl und Tetrolsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen nur Essigsäure und Oxalsäure (Kondakow, *Ж.* **24**, 508). Liefert mit Chlor 2,3,3-Trichlorbuttersäure. Der Aethylester liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon, 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon-4-Azobenzol und Bisphenylmethylpyrazolon.

* **Aethylester** $C_6H_9O_2Cl = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ (*S. 508*). Kp: 179—180° (Autenrieth, *B.* **29**, 1655).

β-Chlorcrotonsäurechlorid $CH_3.CCl:CH.CO.Cl$. Schmelzp.: 94°. Geht bei der Destillation fast vollständig in β-Chlorisocrotonsäurechlorid über (Autenrieth, *B.* **29**, 1665).

* **αβ-Dichlorcrotonsäure** $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H = \begin{array}{c}Cl.C.CH_3\\ \cdot\cdot\\ Cl.C.CO_2H\end{array}$ (*S. 508*). *B.* Entsteht in geringer Menge neben αβ-Dichlorisocrotonsäure (s. d.) aus 2,3,3-Trichlorbuttersäure und alkoholischem KOH (Szenic, Taggesell, *B.* **28**, 2669). Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in die Lösung von 5 g Tetrolsäure in trockenem $CHCl_3$ (S., T.). Man lässt 12 Stunden im Dunkeln stehen. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Wird bei 24-stdg. Erwärmen mit Zink und Wasser völlig in Tetrolsäure zurückverwandelt.

* **Bromcrotonsäure** $C_4H_5O_2Br$. 1) *α-Säure* $CH_3 . CH : CBr . CO_2H = \begin{array}{c}H . C . CH_3\\ \cdot\cdot\\ Br . C . CO_2H\end{array}$ (*S. 508*). *B.* Beim Erhitzen von α-Bromisocrotonsäure auf 140° (Michael, Schulthess, *J. pr.* [2] **46**, 266). — Liefert mit Brom (+ CS_2) 2,2,3-Tribrombuttersäure.

* *αβ*-Dibromcrotonsäure $C_4H_4O_2Br_2$ (*S. 508*). a) * ***Cis-Säure*** $\begin{matrix} CH_3.CBr \\ \cdot\cdot \\ CO_2H.CBr \end{matrix}$ (*S. 508*). *B.* {Aus Tetrolsäure und Brom} bei Lichtabschluss {(PINNER, *B.* **14**, 1081}; **28**, 1878). — Trikline (FOCK, *B.* **28**, 1883) Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 94°. Leichter löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, als die Trans-Säure. Wird beim Kochen mit Wasser nur wenig zersetzt. Beim Erhitzen mit Wasser und $BaCO_3$ entsteht Acroleïn. Geht mit HBr (+ Benzol) am Licht, wie auch beim Erhitzen mit HBr in die Trans-Säure über. Mit Brom + CCl_4 am Licht entsteht Tetrabromisocrotonsäure. Wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure verwandelt. — * $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in AgBr, CO_2 und Acroleïn.

b) * ***Trans-Säure*** $\begin{matrix} CH_3.CBr \\ \cdot\cdot \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 508, Z. 6 v. u.*). *B.* Aus Tetrolsäure, gelöst in $CHCl_3$ und Brom (+ $CHCl_3$) bei 0° (CLUTTERBUCK, *A.* **268**, 102). Aus Tetrolsäure und Brom (am Sonnenlicht) (PINNER, *B.* **28**, 1878). Beim Stehen am Sonnenlicht der mit etwas HBr Gas behandelten Lösung der Cis-Säure in Benzol (P.) — Schmelzp.: 120°. Schwerer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, als die Cis-Säure. Mit Brom (+ CCl_4) am Licht entsteht Tetrabromisocrotonsäure. Von Natriumamalgam wird sie in Tetrolsäure zurückverwandelt. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Ag\bar{A}$. Niederschlag; Blätter (aus heissem Wasser).

* **2,3,4-Tribromisocrotonsäure** $C_4H_3O_2Br_3 = \begin{matrix} CH_2Br.CBr \\ \cdot\cdot \\ Br.C.COOH \end{matrix}$ (*S. 509, Z. 1 v. o.*). *B.* Aus Tetrolsäure, gelöst in CCl_4, und Brom, bei 0° und am Sonnenlicht (PINNER, *B.* **28**, 1884). Bei 8-tägigem Erhitzen auf 100° von Cis-Dibromcrotonsäure mit Brom, bei Lichtabschluss (P.). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 131° (P.) Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in Benzol, wenig in Wasser. — $Ag.C_4H_2O_2Br$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

2,3,4,4-Tetrabromisocrotonsäure $C_4H_2O_2Br_4 = \begin{matrix} CHBr_2.CBr \\ \cdot\cdot \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei 2—3-tägigem Stehen am Sonnenlicht von 1 Thl. Cis- oder Trans-Dibromcrotonsäure mit 2 Thln. Brom, gelöst in CCl_4 (PINNER, *B.* **28**, 1885). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, wenig in CCl_4, sehr wenig in Ligroïn und Wasser. Wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure verwandelt. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Mucobromsäure.

2,3-Dijodcrotonsäure, Tetrolsäuredijodid $C_4H_4O_2J_2 = CH_3.CJ{:}CJ.CO_2H$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen auf 100° von Tetrolsäure, gelöst in $CHCl_3$, mit 1 Mol.-Gew. Jod (BRUCK, *B.* **26**, 843). Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entsteht Dijodpropylen. Beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser entsteht Jodallylen $CH_3.C{:}CJ$. — $Ag.C_4H_3O_2J_2$. Atlasglänzende Blättchen.

Aethylester $C_6H_8O_2J_2 = C_4H_3J_2O_2.C_2H_5$. Oel. Destillirt unzersetzt (BRUCK).

Verbindung $C_5H_8O_2S$. *B.* Bei 40-stdg. Erhitzen auf 185° von 1 Mol.-Gew. Crotonsäuremethylester mit 1 At.-Gew. Schwefel (MICHAEL, *B.* **28**, 1636). Man destillirt das filtrirte Product im Vacuum. Gelbliches, sehr angenehm riechendes Oel. Kp_{30}: 195—200° (unter geringer Zersetzung).

2) * ***β-Crotonsäure, Isocrotonsäure*** $CH_3.CH{:}CH.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.CH \\ \cdot\cdot \\ CH.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 509*). Das kryoskopische Verhalten deuten BRUNI, GORNI (*R.A.L.* [5] **8** I, 461) zu Gunsten der Raumformel $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ \cdot\cdot \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* {Aus *β*-Chlor-*β*-Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER, *Z.* **1871**, 292)}. Zur Entfernung von Crotonsäure löst man die rohe Säure in 15 Thln. absoluten Alkohols und neutralisirt mit absolut-alkoholischen Natron (von 10%). Nach einigen Stunden filtrirt man, verjagt den Alkohol und behandelt den Rückstand mit 20 Thln. kalten absoluten Alkohols oder zerlegt denselben mit verdünnter HCl. Die gewonnene Isocrotonsäure destillirt man im Vacuum. Im Rückstande findet sich wenig Tetrolsäure (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 236). Aus *β*-Oxyglutarsäure durch Destillation im Vacuum (FICHTER, KRAFFT, *C.* **1898** II, 1011) (vgl. hierzu auch Vinylessigsäure S. 193—194) Aus 85 g Methylacetessigester, 188 g Brom und 120 g H_2O bildet sich unter CO_2-Abspaltung ein Oel (Gemisch von Bromderivaten des Methyläthylketons), welches mit 10%-iger Sodalösung gekocht unter CO_2-Abspaltung Isocrotonsäure neben fester Croton-

säure giebt (SSEMENOW, Ж. **30**, 1009; *C.* **1899** I, 782). — *Darst.* Die reine Säure wird gewonnen, wenn man käufliche Isocrotonsäure in 15 Thln. Alkohols löst und mit NaOH neutralisirt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat zur Hälfte eindampft, krystallisiren lässt und wieder filtrirt, die Lösung mit $^1/_2$ Vol. Aether versetzt und das nun in Lösung Bleibende nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers mit Salzsäure zerlegt, endlich die Säure häufig aus Petrolpentan krystallisirt (J. WISLICENUS, *C.* **1897** II, 259). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 15,45—15,5° (W.). Kp_{15}: 74°. Kp_{20}: 78,5° (M. SCH.). Kp_{760}: 169—169,3°; löslich in 2,5 Thln. Wasser. D_4^{15}: 1,0312 (W.). Geht beim Erhitzen oberhalb 130° zum Theil in α-Crotonsäure über; in Gegenwart von Jod findet dieser Uebergang schon bei 100° statt.

$Na.C_4H_5O_2$. Haardünne Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 11° in 16 Thln. absoluten Alkohols, bei 15° in 12,7 Thln. Alkohol von 98—99% (M., SCH.), bei 11° in 9 Thln. Alkohol von 98%, bei 12,7° in 13,5 Thln. Alkohol von $99^1/_2$% (W.). — K.Ā. Schimmernde Blättchen (aus Alkohol). — *$Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Zolllange Prismen. — *$Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln. (W.).

S. 509, Z. 26 v. u. statt: „***α-Säure***" *lies:* „***β-Säure***".

* **Chlorisocrotonsäure** (**β-Chlorquartenylsäure**) $C_4H_5O_2Cl$ (*S. 509*). 1) * ***β-Chlorisocrotonsäure, β-Chlorallocrotonsäure*** $CH_3.CCl:CH.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ \cdot\cdot \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben wenig β-Chlorcrotonsäure bei der Reduction von 2,3,3-Trichlorbuttersäure mit Zink (SZENIC, TAGGESELL, *B.* **28**, 2666). {Bei 20 stdg. Erhitzen von β-Chlorcrotonsäure auf 150—160° (FRIEDRICH, *A.* **219**, 363;} MICHAEL, SCHULTHESS). — *Darst.* Man versetzt innerhalb 5 Stunden ein Gemisch aus 100 g Benzol und 300 g PCl_5 mit 100 g Acetessigsäureäthylester unter Kühlung, lässt darauf einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt zuletzt auf 50°. Man giesst nach dem Erkalten in das doppelte Vol. Wasser, hebt die Benzol-Schicht ab und schüttelt die wässerige Lösung wiederholt mit warmem Benzol. Von den vereinigten Benzol-Auszügen wird das Benzol abdestillirt und der Rückstand im Dampfstrom destillirt. Das Destillat versetzt man mit Na_2CO_3, hebt die Oelschicht ab, säuert die wässerige Lösung an und destillirt nochmals im Dampfstrom. Die β-Chlorisocrotonsäure geht über (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 236). — Verhält sich gegen Natriumalkoholat und Kalilauge wie β-Chlorcrotonsäure, wird aber von verdünnter Kalilauge langsamer zerlegt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen β-Crotonsäure, α-Crotonsäure und wenig Tetrolsäure (M., SCH.). Geht beim Erhitzen nicht in β-Chlorcrotonsäure über. Wandelt sich beim Erhitzen mit conc. HCl theilweise in β-Chlorcrotonsäure um. Mit Chlor entsteht 2,3,3-Trichlorbuttersäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen nur Essigsäure und Oxalsäure (KONDAKOW, Ж. **24**, 511) Liefert mit Natriumbenzylat dieselbe Benzylätheroxycrotonsäure wie β-Chlorcrotonsäure; aber mit Natriumbenzylmerkaptan entsteht in der Kälte eine andere Verbindung, als mit β-Chlorcrotonsäure. β-Chlorisocrotonsäureester liefert mit Phenylhydrazin dieselben Derivate wie β-Chlorcrotonsäureester.

* $K.\bar{A} + H_2O$. 1 Thl. löst sich bei 14° in 13,2 Thln. und bei 20° in 12,4 Thln. absoluten Alkohols (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] **52**, 328).

* **Aethylester** $C_6H_9O_2Cl = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ (*S. 510*). *B.* Durch längeres Einleiten von HCl-Gas in die conc. Lösung von β-Chlorisocrotonsäure in absolutem Alkohol (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1655). — *Darst.* Man kocht das Gemisch von β-Chlorcrotonsäureester und β-Chlorisocrotonsäureester, welches durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigester (vgl. oben, MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 236) erhalten wird, einige Stunden mit etwas Jod (THOMAS MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 71). — Oel. Kp_{740}: 157—158° (A.).

β-Chlorisocrotonsäurechlorid $C_4H_4OCl_2 = C_4H_4ClO.Cl$. Entsteht durch Einw. von PCl_5 auf β-Chlorisocrotonsäure, sowie auch durch Destillation von β-Chlorcrotonsäurechlorid (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1665). — Kp: 122—140°.

2) * ***α-Chlorisocrotonsäure*** $CH_3.CH:CCl.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.C.H \\ \cdot\cdot \\ Cl.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 510*). Liefert mit Chlor (+ CS_2) 2,2,3-Trichlorbuttersäure. Reduction mit Natriumamalgam: vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] **46**, 270.

αβ-Dichlorisocrotonsäure $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ \cdot\cdot \\ Cl.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben wenig αβ-Dichlorcrotonsäure aus 1 Mol.-Gew. 2,3,3-Trichlorbuttersäure und 2 Mol.-Gew. KOH, beide gelöst in Alkohol (SZENIC, TAGGESELL, *B.* **28**, 2668). Man trennt die beiden Säuren durch Umkrystallisiren aus wenig Ligroïn, in welchem die αβ-Dichlorisocrotonsäure leichter löslich ist. — Schmelzp.: 75,5°. Wird bei 100-stdg. Erhitzen auf 100° mit Zink und Wasser nur sehr langsam in Tetrolsäure übergeführt.

$Ca.(C_4H_5O_2)_2$. Blättchen aus heissem Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser mit $1 H_2O$, aus kaltem Wasser mit $2 H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

1-Brombuten(1)-Säure(4) $C_4H_5O_2Br = CHBr:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril durch rauchende Salzsäure bei 100° (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 274). — Schmelzp.: 58—59°. Löslich in Wasser, Aether und Eisessig. Riecht wie Buttersäure.

3. * Säuren $C_5H_8O_2$ (*S. 512*).

1) ****Angelicasäure*** $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 512*). *B.* Entsteht neben Durochinon und α-Aethylacrylsäure bei 12 stdg. Kochen von 20 g α-Dichlormethypropylketon mit 2 Mol.-Gew. K_2CO_3-Lösung von 10% (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 539). — Molekulare Verbrennungswärme: 635,1 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 416). $D^{76}{}_4$: 0,9539. Molekulares Brechungsvermögen: 43,32 (Eykman, *R.* **12**, 161). Geht bei 2-stdg. Kochen mit Natronlauge (von 10%) oder beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in Tiglinsäure über. {Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung CO_2 und Aldehyd bezw. Essigsäure (Beilstein, Wiegand) Oxalsäure, Glykolsäure,} Anglicerinsäure $C_5H_{10}O_4$ (Fittig, Penschuck, *A.* **283**, 114), {Citramalsäure und Glykolaldehyd (Kondakow, *Ж.* **23**, 194)}.

2) ****Tiglinsäure*** $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 513*). *B.* Aequimolekulare Mengen von Acetaldehyd, propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid werden 30 Stunden auf 120—130° erhitzt (Kietreiber, *M.* **19**, 735). Aus α-Aethylacrylsäure durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (Kondakow, *Ж.* **23**, 178; Ssemenow, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). Bei 20-stdg. Kochen von 10 g Angelicasäure mit 40 g NaOH und 160 g Wasser (Fittig, *A.* **283**, 107). Bei 20 stdg. Erhitzen auf 120° im Rohr von 1 g Angelicasäure mit 15 ccm Wasser (F.). Man trennt sie von der Angelicasäure in Form der Calciumsalze: tiglinsaures Calcium ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und leichter in heissem Wasser, als angelicasaures Calcium. Letzteres ist fast unlöslich in Alkohol (Fittig). — *Darst.*: Wislicenus, *A.* **272**, 9. — Molekulare Verbrennungswärme: 626,6 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 416). D^{76}: 0,9641. Molekulares Brechungsvermögen: 43,35 (Eykman, *R.* **12**, 161). {Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung CO_2, Acetaldehyd (Beilstein, Wiegand, *B.* **17**, 2262), Essigsäure und} Tiglicerinsäure $C_5H_{10}O_4$ (Fittig, Penschuck, *A.* **283**, 109). Wird durch Kochen mit Natronlauge von 10% nicht verändert. — $Ca.\bar{A}_2 + 3 H_2O$.

* **Chlortiglinsäure** $C_5H_7O_2Cl$. 1) * **2-Methyl-3-Chlorbuten(2)-Säure(1)** $CH_3.CCl:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 513*). Grosse, monokline (Brugnatelli, *B.* **27**, 1352) Tafeln oder Prismen.

3) ****Allylessigsäure, Penten(1)-Säure(5)*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2CO_2H$ (*S. 514*). *Darst.* Durch Kochen von Allylacetessigester mit der theoretischen Menge einer Lösung von 140 g KOH in 40 Thln. H_2O (Henry, *C.* **1898** II, 663). — Kp_{745}: 186—187° (i. D.). $D^0{}_4$: 0,9987. $D^{18}{}_4$: 0,9843 (Marburg, *A.* **294**, 133). Wird bei mehrtägigem Kochen mit Natronlauge von 20% nicht verändert (Fittig, *B.* **26**, 43; *A.* **283**, 80). — * $Ca.\bar{A}_2$. Hält 1 Mol.-Gew. Wasser (M.). — * $Ba.\bar{A}_2$. Krystallwasserfrei. Glänzende Nädelchen oder flache Prismen. Leicht löslich in Wasser (M.)

Chlorid $C_5H_7OCl = CH_2:CH.CH_2.CH_2.COCl$. Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 128°. D^{16}: 1,0739 (Henry, *C.* **1898** II, 663).

5) * ***β-Dimethylacrylsäure, 2-Methylbuten(2)-Säure(4)*** $(CH_3)_2C:CH.CO_2H$ (*S. 514*). *B.* Entsteht neben Essigsäure beim Kochen von Isopropylidenacetessigsäureester mit concentrirtem Barytwasser (Pauly, *B.* **30**, 484). — Bei 3-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. Malonsäure mit 4 Mol.-Gew. Aceton und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (Massot, *B.* **27**, 1225). Man destillirt Aceton und Essigsäure ab und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Die übergegangenen Krystalle saugt man ab und fractionirt sie. Zuerst geht Dimethylacrylsäure über; im Rückstand bleibt ein bei 109—110° schmelzendes, gelbes Pulver $(C_2H_2O)_x$. — Der Aethylester entsteht auch bei 5—6-stdg. Kochen von 40 g α-Bromisovaleriansäureester mit 60 g Diäthylanilin (Weinig, *A.* **280**, 253). — *Darst.* Man erhitzt 50 g Bromisovaleriansäureester auf 190° mit 100 g Chinolin, giesst dann in verdünnten Chlorwasserstoff und zieht den gebildeten Ester mit Aether aus (Perkin, *Soc.* **69**, 1471). — Kp_{40}: 114° (Crossley, Le Sueur, *Soc.* **75**, 164). Sublimirt in feinen, glitzernden Nädelchen. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und dann mit Chromsäuregemisch Aceton (C., P.). Mit Brom und CS_2 entsteht im Dunkeln αβ-Dibromisovaleriansäure. Mit Bromwasserstoff entsteht β-Bromisovaleriansäure (Auwers, *B.* **28**, 1133). — * $Ca.\bar{A}_2$. Zersetzt sich bei 155° (W.). Leicht löslich in Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung) (W.).

Aethylester. Kp: 151°. $D^{22}{}_{21}$: 0,922 (Weinig). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. Beim Behandeln mit Natriummalonsäureester

entsteht Dimethylpropantricarbonsäureester $C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Beim Erhitzen mit Malonsäureester und Kaliumäthylat entsteht *ββ*-Dimethylglutarsäureester.

α-**Chlordimethylacrylsäure, 2-Methyl-3-Chlorbuten(2)-Säure(4)** $C_5H_7O_2Cl = (CH_3)_2C:CCl.CO_2H$. *B.* Bei 2—3 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade von 15 g *α*-Chlor-*β*-Oxyisovaleriansäure mit 30 ccm Vitriolöl (PRENTICE, *A.* **292**, 279). Man giesst das rasch abgekühlte Product in 100 ccm eiskaltes Wasser. — Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Die Salze sind beständig. — Salze (PRENTICE, *A.* **292**, 280) $Mg(C_5H_6O_2Cl)_2 + 3^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grosse Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Nädelchen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus Nädelchen bestehend. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln.

α-**Brom-*β*-Dimethylacrylsäure, 2-Methyl-3-Brombuten(2)-Säure(4)** $C_5H_7O_2Br = (CH_3)_2C:CBr.CO_2H$. *B.* Beim Stehen von *αβ*-dibromisovaleriansaurem Kalium mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge (von 10%) (MASSOT, *B.* **27**, 1227). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87,5—88,5°. Verbindet sich mit HBr zu *αβ*-Dibromisovaleriansäure.

6) *Die im Hauptwerk unter dieser Nummer als* ***Propylidenessigsäure*** $CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H$ *beschriebene Säure (S. 515) ist als* ***Aethylidenpropionsäure, βγ-Pentensäure, Penten(2)-Säure(5)*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$ *erkannt* (vgl. VIEFHAUS, *B.* **26**, 915; FITTIG, *B.* **26**, 2079; ZINCKE, KÜSTER, *B.* **26**, 2116). (*Die wirkliche Propylidenessigsäure siehe sub Nr. 8.*) *B.* Die Aethylidenpropionsäure entsteht neben *αβ*-Pentensäure {bei $1^1/_2$-tägigem Erhitzen eines Gemisches . . . . Malonsäure, Propionaldehyd und Essigsäure auf dem Wasserbade (KOMNENOS, *A.* **218**, 166)}, s. FITTIG, MACKENZIE, *A.* **283**, 83, 96. Entsteht neben der *αβ*-Säure bei 15-stdg. Kochen von *β*-Oxyvaleriansäure mit Natronlauge (von 10%) (FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 78). — *Darst.* Durch Destillation von Methylparaconsäure (*s. im Hauptwerk sub Nr. 8*) (FITTIG, FRAENKEL, *A.* **255**, 27; FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 66). — $Kp_{62,5}$: 120—121° (VIEFHAUS). Kp: 194° (F., FR.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 entstehen Essigsäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht das isomere *γ*-Oxyvaleriansäureanhydrid. Liefert beim Kochen mit Natronlauge *αβ*-Pentensäure und *β*-Oxyvaleriansäure.

3,4,4-Tribrom-Penten(2)-Säure(5) $C_5H_5O_2Br_3 = CH_3.CH:CBr.CBr_2.COOH$. *B.* Aus Aethylacetylencarbonsäure: $CH_3.CH_2.C:C.CO_2H + 2Br_2 = CH_3.CH_2.CBr_2.CBr_2.CO_2H = CH_3.CH:CHBr.CBr_2.CO_2H + HBr$ (JOCICZ, *Æ.* **29**, 97; *C.* **1897** I, 1012). — Krystallinische Masse aus Ligroïn. Schmelzp.: 124°.

7) * ***Tetramethylencarbonsäure, Cyclobutancarbonsäure*** $\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2H\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 515*).

Kp_{760}: 195°. $D^{20}{}_4$: 1,0538. $n_D{}^{16,6}$: 1,44393 (BRÜHL, *B.* **32**, 1225).

1,2,2-Tribromtetramethylen-1-Carbonsäure, 1,2,2-Tribrom-Cyclobutancarbonsäure(1), $C_5H_5O_2Br_3 = CH_2<{CBr_2 \atop CH_2}>CBr.CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-Cyclobuten(1)-Carbonsäure(1) und Brom (PERKIN, *Soc.* **65**, 973). Oel.

8) *Die im Hauptwerk unter dieser Nummer als* * ***Aethylidenpropionsäure*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$ *beschriebene Säure (S. 515) von Ott war unreine Propylidenessigsäure; die Destillation der Methylparaconsäure (Fraenkel) führt zur Aethylidenpropionsäure (vgl. sub Nr. 6).*

Propylidenessigsäure, αβ-Pentensäure, Penten(2)-Säure(1) $CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Entsteht neben *βγ*-Pentensäure bei 60—70-stdg. Erhitzen bis auf 100° (bei 680 mm Druck) von 100 g Malonsäure mit 100 g Propionaldehyd und 50 g Eisessig (FITTIG, MACKENZIE, *A.* **283**, 85; vgl. OTT, *B.* **24**, 2602; VIEFHAUS, *B.* **26**, 917). — Beim Erhitzen von *α*-Trimethylaminovaleriansäure auf 120° (MENOZZI, PANTOLI, *G.* **23** [2] 213). $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).N(OH)(CH_3)_3 = N(CH_3)_3 + C_5H_8O_2 + H_2O$. — Durch Verseifen des bei Behandlung von *α*-Bromvaleriansäureäthylester mit Diäthylanilin gebildeten Esters (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **75**, 166). — Beim Destilliren oder bei 30-stdg. Kochen von 5 g *β*-Oxyvaleriansäure mit 17 g NaOH und 154 g H_2O (FITTIG, SPENCER, *A.* **283**, 69). — *Darst.* Entsteht neben *β*-Oxyvaleriansäure bei 15-stdg. Kochen von 10 g *βγ*-pentensaurem Natrium mit 33 g NaOH und 295 g Wasser (FITTIG, SPENZER). Man säuert mit H_2SO_4 an und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird mit $BaCO_3$ neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mehrfach mit heissem Alkohol ausgezogen, wobei nur das *αβ*-pentensaure Baryum gelöst wird. Man verdampft den alkoholischen Auszug, zerlegt den Rückstand durch Na_2SO_4 und kocht das Natriumsalz mehrfach je 5 Minuten lang mit H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4

(D: 1,84) + 1 Thl. Wasser). Man versetzt dann mit Sodalösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction, schüttelt mit Aether aus und destillirt die mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung im Dampfstrom. — Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° zu Blättchen und schmilzt dann bei 9,5—10,5°. Kp: 195—197° (C., Le S.). Kp: 200—201° (i. D.) (F., M.). D^0: 1,0074. D^{15}: 0,9921. D^{50}: 0,9550 (M., P.). Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. 1 Thl. löst sich bei 20° in 15,89 Thln. Wasser (M., P.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 entstehen Propionsäure und Oxalsäure (Viefhaus). — $Ca.\bar{A}_2$. Aehnlich dem Ba-Salz. — $Ba.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 wasserfrei). Krystallisirt nur bei niederer Temperatur gut mit 2 bis $4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Tafeln. — $Ag\bar{A}$.

9) ***α-Aethylacrylsäure, 2-Methylsäure-Buten(1)*** $CH_2:C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Durochinon und Angelicasäure beim Kochen von α-Dichlormethylpropylketon mit K_2CO_3-Lösung (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 540; s. Kondakow, *Ж.* **23**, 185; Ssemenow, *Ж.* **25**, 309). Entsteht beim Kochen einer mit geringem Sodaüberschuss versetzten Lösung von α-Brom-α-Aethylbernsteinsäure (Ssemenow, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Schmelzp.: 45°. Kp_{760}: 179,5—180,5°. D^0_0: 1,0106. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht α-Aethylglycerinsäure neben Ameisensäure und Propionsäure. Bei längerem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entsteht Tiglinsäure. — $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$, feine Nadeln. Verliert leicht das Krystallwasser. — $(C_5H_7O_2)_2Ba$. — $C_5H_7O_2.Ag$. Feine Blättchen, in heissem Wasser löslich.

10) ***1,2-Methyltrimethylencarbonsäure, 1-Methylcyclopropancarbonsäure(2)*** $\begin{matrix}CH_3.CH\\ \vdots \\ CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Valerolacton bei der trockenen Destillation von Methylvinaconsäure (Marburg, *A.* **294**, 131). Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{745}: 190—191° (i. D.). D^0_4: 1,030. D^{15}_4: 1,015. Löslich in etwa 12 Thln. Wasser von 15°. Mit Brom ($+CHCl_3$) entsteht ein gegen 55° schmelzendes Derivat. — $Ca(C_5H_7O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Fettglänzende Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Atlasglänzende Nädelchen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1,8 Thln. Wasser bei 22°. — $Ag.\bar{A}$ (bei 75°). Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heissem Wasser.

Derivat einer Säure $C_5H_8O_2$ ***von unbekannter Constitution.*** Dibrompentensäure $C_5H_6O_2Br_2 = C_4H_5Br_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom, gelöst in $CHCl_3$, in die Lösung von Butincarbonsäure in $CHCl_3$ (Zincke, *B.* **28**, 1646). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

4. *Säuren $C_6H_{10}O_2$ (*S. 516—518*).

2) ****α-Aethylcrotonsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)*** $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 516*). *B.* Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Diäthylmalonsäure-Monoäthylesters (Brown, Walker, *A.* **274**, 58).

4) ****Hydrosorbinsäure, βγ-Hexensäure, Hexen(3)-Säure(1)*** (*S. 517*) $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$. D^{23}_4: 0,964. Mol. Brechungsvermögen: 50,27 (Eykman, *R.* **12**, 162). — Liefert bei längerem Kochen mit Natronlauge von 20 % αβ-Hexensäure und β-Oxycapronsäure (Fittig, Baker, *A.* **283**, 117). — $Cd(C_6H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Krystallschnüre (Fichter, *B.* **29**, 2370). Viel schwerer löslich in heissem Wasser als in kaltem (Unterschied von γδ-hexensaurem Cadmium).

S. auch unten sub Nr. 12.

β-Bromhydrosorbinsäure $C_6H_9O_2Br = CH_3.CH_2.CH:CBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Aethylitadibrombrenzweinsäure durch Kochen mit Wasser (neben einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure) (Fittig, Glaser, *A.* **304**, 191). — Perlmutterglänzende Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 51—52°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt bei der Reduction Hydrosorbinsäure.

12) ***β-Methylbutylencarbonsäure*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (?). (Identisch mit Hydrosorbinsäure, Nr. 4?) *B.* Aus β-Methyltetrachlorbutincarbonsäure (S. 209) durch Natriumamalgam (Prenntzell, *A.* **296**, 194). — Farbloses, schwach riechendes Oel; Kp: 203—204°. Kp_{28}: 120—123°. Addirt Brom. — Die Salze sind leicht löslich. — $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$. Farblose Blättchen. — $C_6H_9O_2Ag$. Kleine Kryställchen aus Wasser.

13) ***αβ-Hexensäure, Hexen(2)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Entsteht neben β-Oxycapronsäure bei 20—50-stdg. Kochen von βγ-Hexensäure mit Natronlauge von 20% (Fittig, Baker, *A.* **283**, 117). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

32,7—33,1°. Kp: 216—217° (i. D.). Wenig löslich in Wasser. Mit Brom + CS_2 entsteht αβ-Dibromcapronsäure. Liefert beim Stehen mit HBr β-Bromcapronsäure. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht β-Oxycapronsäure. — $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. — $Ba\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Nadeln (aus Wasser).

14) ***γδ-Hexensäure, Hexen(2)-Säure(6)*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben einer Säure $C_7H_{10}O_4$ bei der Destillation von δ-Caprolacton-γ-Carbonsäure (FICHTER, *B.* **29**, 2370). Man destillirt das Product mit Wasser, wobei nur γδ-Hexensäure übergeht. — Bei der Destillation von α-Oxy-α-Methyladipinsäure, neben δε-Hexensäure und einer ungesättigten zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_4$ (FICHTER, LANGGUTH, *B.* **30**, 2052). — Erstarrt bei —10°. Schmelzp.: 0°. Kp: 206,5° (i. D.). Wird beim Kochen mit Natronlauge von 20% nicht verändert. — Das Ba-Salz ist in Alkohol fast unlöslich (F., L.). — $Cd(C_6H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Glänzende, lange Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser (Unterschied von βγ-hexensaurem Cadmium).

γ-Brom-γδ-Hexensäure, 3-Brom-Penten(2)-Säure(6) $C_6H_9O_2Br = CH_3.CH:CBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Aethylidenglutarsäuredibromid mit Wasser (FICHTER, EGGERT, *B.* **31**, 2000).

15) ***δε-Hexensäure, Hexen(1)-Säure(6)*** $CH_2:CH.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Destillation von α-Oxy-α-Methyladipinsäure, neben γδ-Hexensäure und einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure $C_7H_{10}O_4$ (FICHTER, LANGGUTH, *B.* **30**, 2051). — Flüssig. Kp: 202—204°. Addirt leicht HBr; beim Kochen des so erhaltenen Hydrobromids entsteht δ-Caprolacton. — Ca-Salz. Weisse, krystallinische Masse; enthält 1 Mol. H_2O. — Ba-Salz. Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

16) ***α-Propylacrylsäure, 2-Methylsäure-Penten(1)*** $C_3H_7.C(:CH_2).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Diäthyldimethylchinon und α-Methyl-β-Aethylacrylsäure bei 12-stdg. Kochen von 40 g 3,3-Dichlorhexanon(2) mit 2 Mol.-Gew. K_2CO_3-Lösung von 10% (FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 547; s. SSEMENOW, *Ж.* **25**, 308). — Entsteht beim Kochen einer mit geringem Sodaüberschuss versetzten Lösung von α-Brom-α-Propylbernsteinsäure unter CO_2-Abspaltung (S., *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 200—202°. Kp_{745}: 199°. D^0_0: 0,9338 (S.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung entstehen Ameisensäure, Buttersäure und α-Propylglycerinsäure. — $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$. Rechtwinklige Blättchen. — $C_6H_9O_2Ag$. Feine Fäden.

17) ***α-Isopropylacrylsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Buten(3)*** $(CH_3)_2CH.C(CO_2H):CH_2$. *B.* Beim Kochen von mit geringem Sodaüberschuss versetzter Lösung der α-Brom-α-Isopropylbernsteinsäure (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Kp: 192,5 bis 193°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. — $C_6H_9O_2Ag$. Kleine, dünne Plättchen.

18) ***αβ-Isohexensäure, 2-Methyl-Penten(3)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.CH:CH.CO_2H$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 150 g Isobutyraldehyd, 150 g Malonsäure, 68 g Eisessig und 7 g Essigsäureanhydrid 65 Stunden lang auf 100°, unter einem Ueberdruck von 760 mm, fractionirt dann das Product und behandelt den bei 203—220° siedenden Antheil wiederholt mit verdünnter H_2SO_4 (BRAUN, *M.* **17**, 213). Man neutralisirt mit Soda, verjagt Isocaprolacton durch Destillation mit Wasserdampf, übersättigt hierauf mit verdünnter H_2SO_4, destillirt die freie Säure im Dampfstrom über und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von α-Bromisobutylessigsäureester mit Chinolin oder Diäthylanilin (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **75**, 168; HOWLES, THORPE, *P. Ch. S.* Nr. 208). — Oelige Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Kp_{50}: 133° (C., LE S.). Kp: 211—212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkalischer $KMnO_4$-Lösung zu αβ-Dioxyisocapronsäure oxydirt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und darauf in H_2SO_4-Lösung mit $K_2Cr_2O_7$ entsteht Isobuttersäure (C., LE S.). Verbindet sich mit HBr zu β-Bromisocapronsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Seideglänzende Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Nädelchen und Warzen.

Aethylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_9O_2.C_2H_5$. Kp: 174° (H. TH.).

Derselbe (?) Ester entsteht aus Isobutylidenacetessigester durch Kochen mit Natronlauge (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 736). Kp: 155°. Wird durch Kalilauge zu einer Säure (Schmelzp.: 65°) verseift.

19) ***α-Methylbutylencarbonsäure*** $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus α-Methyltetrachlorbutincarbonsäure (s. S. 209) durch energische Behandlung mit Natriumamalgam (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 173). — Helles Oel. $D^{19,5}_4$: 0,9874. Kp: 205—207° (corr.).

Kp_{20}: 111—113⁰. — Addirt 2 Atome Brom; giebt, mit verdünnter H_2SO_4 gekocht, ein Methyloxyvaleriansäurelacton.

20) ***Trimethylacrylsäure, 2,3-Dimethyl-Buten(2)-Säure(1)*** $(CH_3)_2C:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Dimethyläthylcarbinol bei der Destillation von Trimethyläthylenmilchsäure mit verdünnter H_2SO_4 (GILJAROW, *Ж.* **28**, 506). Beim Kochen von α- oder β-Brom-αββ-Trimethylpropionsäure mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* **69**, 1479). — Lange Nadeln (aus verdünnter wässeriger Lösung). Schmelzp.: 69,5—70,5⁰. Kp_{50}: 135⁰ bis 137⁰. 100 Thle. Wasser lösen bei 19⁰ 5,15 Thle. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Ligroïn, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,0039 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 180). Verbindet sich mit HBr zu β-Bromtrimethylpropionsäure. — $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelb. — $Ba(C_6H_9O_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Pulver. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelb. — Ag.Ā. Niederschlag.

21) ***Pentamethylen-Carbonsäure, Cyclopentan-Carbonsäure*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2H\\CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 2 g Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1) 5 Stunden lang auf 190⁰ bis 195⁰ mit 10 g HJ (D: 1,7) und 2 g rothem Phosphor (GÄRTNER, *A.* **275**, 339). Man destillirt das Product im Dampfstrom, extrahirt das Destillat mit Aether und behandelt die in Aether übergegangene jodhaltige Säure mit Natriumamalgam und Wasser. — Beim Destilliren von Cyclopentandicarbonsäure(1,1) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 98). — Schmelzp.: —4⁰ bis —3⁰. Kp: 214—215⁰. D^4: 1,0540. D^{25}: 1,0385. n_D: 1,45280 bei 15,5⁰. Magnetische Drehung: 5,891 bei 18,5⁰. Schwer löslich in Wasser. Riecht schweissartig. — $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 5H_2O$. Lange Prismen. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. Monokline Prismen. — Ag.Ā. Niederschlag. Silberglänzende Schuppen (aus Wasser).

Chlorid $C_6H_9OCl = C_5H_9.COCl$. Flüssig. Kp: 130⁰ (HAWORTH, PERKIN).

1-Bromcyclopentan-Carbonsäure(1) $C_6H_9O_2Br = \begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CBr.CO_2H$. **Methylester** $C_7H_{11}O_2Br = C_6H_8BrO_2.CH_3$. *B.* Man tröpfelt 15 g Brom in ein Gemisch aus 5 g Cyclopentancarbonsäure und 0,3 g rothem Phosphor und zerlegt das gebildete Bromid durch Holzgeist (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 101). — Flüssig. Kp_{60}: 122—125⁰.

1,2-Dibromcyclopentan-Carbonsäure(1) $C_6H_8O_2Br_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CHBr\end{matrix}>CBr.CO_2H$. *B.* Aus Cyclopentencarbonsäure und Brom (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 102). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 134⁰. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

1,2,2-Tribromcyclopentan-Carbonsäure(1) $C_6H_7O_2Br_3 = \begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CBr_2\end{matrix}>CBr.CO_2H$. *B.* Aus 2-Bromcyclopenten(1)-Carbonsäure(1) und Bromdämpfen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 982). — Warzen (aus Ameisensäure). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

5. *Säuren $C_7H_{12}O_2$ (*S. 518—519*).

2) *βγ-***Isoheptylensäure, 2-Methyl-Hexen(3)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 518*). *B.* {Entsteht neben γ-Oxyisoönanthsäureanhydrid,} Isopropylcitraconsäure und Isopropylitaconsäure bei langsamer {Destillation von Isopropylparaconsäure $(CH_3)_2CH.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (O——CO) (ZANNER, *A.* **255**, 91;} FITTIG, FEURER, *A.* **283**, 130). Das Destillat (1 Thl.) wird mit 6 Thln. Wasser versetzt, mit Soda schwach übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man entfernt aus der alkalischen Lösung den Aether durch Erwärmen und destillirt die mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung im Dampfstrom. Das Destillat wird mit Baryt neutralisirt und eingeengt. Zunächst krystallisirt das Salz der Isopropylcitraconsäure. Den Rest desselben entfernt man durch Fällen mit Alkohol. — Entsteht neben anderen Producten beim Kochen von β-Bromisoheptylsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$ mit 12 Thln. Wasser (F., F., *A.* **283**, 142). Bei der Destillation von β-Oxyisoheptylsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.COOH$ oder beim Kochen dieser Säure mit Natronlauge von 10⁰/₀ (F., F.). Neben β-Oxyisoheptylsäure bei der Verseifung des Isoheptennitrils durch KOH (STRASSMANN, *M.* **18**, 728). Bei der Verseifung des Isoheptennitrils durch HCl neben Isoheptolacton (STR.). — Kp: 216—217⁰ (STR.). Liefert beim Kochen mit Natronlauge αβ-Isoheptensäure und β-Oxyisoheptylsäure. Bei der Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung entstehen Oxalsäure und βγ-Dioxyisoheptylsäure. — *$Ba.Ā_2$. Leicht löslich in Alkohol.

3) **Teracrylsäure* (*S. 518*), ***2,3-Dimethyl-Penten(2)-Säure(5)*** $(CH_3)_2C:C(CH_3).CH_2.CO_2H$ (Mahla, Tiemann, *B.* **29**, 932).

4) **αβ-Isoheptensäure, 2-Methyl-Hexen(4)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (*S. 519*). *B.* Entsteht neben β-Oxyisoheptylsäure bei 30-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. βγ-Isoheptensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 10% (Fittig, Feurer, *A.* **283**, 132). Entsteht neben anderen Verbindungen bei 2-stdg. Kochen von β-Bromisoheptylsäure mit Wasser. Entsteht neben kleinen Mengen βγ-Isoheptensäure bei der Destillation der β-Oxyisoheptylsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$ oder beim Kochen dieser Säure mit Natronlauge von 10% (F., F.). — Kryställchen (aus Wasser). Schmelzp.: 16,5°. Kp: 227—228° (unter geringer Zersetzung). Schwerer löslich in Wasser als βγ-Isoheptensäure. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol u. s. w. Wird beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 nicht verändert. Mit HBr entsteht β-Bromisoheptylsäure. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen β-Oxyisoheptylsäure und βγ-Isoheptensäure. Bei der Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung entstehen Oxalsäure und αβ-Dioxyisoheptylsäure. — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heissem. — $Ba.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Stark glänzende Blättchen und Nadeln (aus Wasser bei 0—10°). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; glänzende Blättchen (aus Wasser).

Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Malonsäure, Essigsäureanhydrid und Eisessig (Schryver, *Soc.* **63**, 1334) scheint ein Gemisch dieser Säure mit der βγ-Isoheptensäure (s. S. 198 sub 2) zu entstehen.

7) ****Hexanaphtencarbonsäure, 1-Methylpentamethylencarbonsäure(2)***
$CH_2<{CH_2.CH.CH_3 \atop CH_2.CH.CO_2H}$ (*S. 519*). Diese von Aschan (*B.* **23**, 871) aus kaukasischer Naphta isolirte und anfänglich für Hexahydrobenzoësäure gehaltene Säure ist, da sich ihr Amid in 2-Amino-1-Methylcyclopentan überführen lässt, eine 1-Methylcyclopentancarbonsäure(2), stereomer der Säure von Perkin jun., Colman (*Soc.* **53**, 194) (s. im Hptw. S. 519 sub 10) (Markownikow, *B.* **30**, 1224; *Ж.* **31**, 241; *C.* **1899** I, 1213; *A.* **307**, 367). — $D^{18,5}_0$: 0,95665. — $Ag.C_7H_{11}O_2$.

*Methylester $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{11}O_2.CH_3$ (*S. 519*). Kp_{750}: 164—166°. D^0_0: 0,92297 (Markownikow).

11) ***δε-Heptensäure, Hepten(2)-Säure(7)*** $CH_3.CH:CH.(CH_2)_3.CO_2H$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 3-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(7), neben Aethylidenadipinsäure, von welcher sie durch Uebertreiben mit Wasserdampf getrennt wird (Fichter, Gully, *B.* **30**, 2048). — Farbloses Oel. Kp: 222—224°. Flüchtig mit Wasserdampf. Addirt Brom zu einem öligen Dibromid, HBr zu einem gleichfalls öligen Hydrobromid, welches beim Kochen mit Wasser in δ-Oxyheptansäure übergeht. Beim Aufkochen mit verdünnter HCl geht die Säure zum Theil in ein neutrales, sehr unbeständiges Lacton über. — Ca-Salz. Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Blättchen. — Das Ag- und Cd-Salz sind amorphe Niederschläge.

12) ***γδ-Isoheptensäure, 2-Methyl-Hexen(2)-Säure(6)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) (Barbier, Léser, *Bl.* [3] **17**, 751). Durch längere Einwirkung von alkoholischem KOH auf das Nitril $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CN$ (Léser, *C. r.* **128**, 372). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 216—218°.

Aethylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{11}O_2.C_2H_5$. *B.* Bei Einwirkung von Monochloressigester auf Natriumacetylmethylheptenon in alkoholischer Natriumäthylatlösung (neben Lävulinsäureester) (Barbier, Léser, *Bl.* [3] **17**, 751). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 182—184°. D_0: 0,928.

13) ***Säure*** $CH_3.CH_2.CH:C(C_2H_5).CO_2H$ oder $CH_3.CH:C(CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 48-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4,4-Dichlorheptanon(3) mit 2 Mol.-Gew. K_2CO_3-Lösung von 10% (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 561). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 215—218°. — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2$ (bei 100°).

14) ***Dimethylbutencarbonsäure*** $C_4H_5(CH_3)_2.COOH = CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$(?). *B.* Durch Natriumamalgam aus Dimethyltrichlorbutincarbonsäure (Francke, *A.* **296**, 210). — Oel. Addirt Brom; liefert mit Wasser gekocht ein bei 47—48° schmelzendes Lacton. — $C_7H_{11}O_2.Ag$. Weisser Niederschlag.

15) ***Aethylallylessigsäure, 3-Methylsäure-Hexen(5)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylallylmalonsäure auf 150° (Hjelt, *B.* **29**, 1856). — Kp: 208°. Wandelt sich beim Kochen mit H_2SO_4 in das Anhydrid einer Säure $C_7H_{14}O_3$ um.

16) ***α-Methyl-β-Isopropylacrylsäure, 2,4-Dimethyl-Penten(2)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Destillation der α-Methyl-β-Isopropyläthylenmilchsäure $(CH_3)_2CH.CHOH.CH(CH_3).CO_2H$ mit H_2SO_4 (1 : 4) (Pospjechow, *Ж.* **29**, 424; *C.* **1897** II, 572). Aequimolekulare Mengen propionsaures Natrium, Isobutyraldehyd und Propionsäure werden im Einschmelzrohr 30 Stunden bei 190—200° erhitzt (Kietreiber, *M.* **19**, 727). — Farblose ölige Flüssigkeit von schwach brenzlichem Geruch, in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Kp_{15}: 115—116°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Federförmige Krystalle, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser. — $Ba(C_7H_{11}O_2)_2$. Blätterige Krystallmasse. — $Ag.C_7H_{11}O_2$. Rein weisser, krystallinischer Niederschlag, löslich in viel heissem Wasser.

17) ***2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)*** $(CH_3)_2C:C(CO_2H).CH_2.CH_3$.

Isonitrosoderivat, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-Oxim(4) $(CH_3)_2C:C(CO_2H).C(:N.OH).CH_3$.

Anhydrid des Isonitroso-Derivats, Isopropyliden-Methylisoxazolon $C_7H_9O_2N$ = $\begin{matrix} N.O.CO \\ CH_3.\dot{C}—\dot{C}:C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung von Aceton oder Acetessigester auf Acetessigesteroxim in Gegenwart von Salzsäure (Schiff, Betti, *B.* **30**, 1340). — Seideglänzende Nadeln aus Alkohol; Schmelzp.: 120—121°; färbt sich am Licht langsam roth; leicht löslich in Alkoholen, Aceton; fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn. Lösung in heissem Wasser gelb. Aus der Lösung in kaltem Alkali durch HCl unverändert ausfällbar; beim Erwärmen mit Alkali tritt Hydrolyse und Abspaltung von Aceton ein. Die Lösung des Na-Salzes giebt mit Ba-, Hg-, Pb-Salzen weisse, mit Cu-, Ag-, Fe-Salzen gelbliche oder braune Niederschläge. Mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe, krystallinische Substanz vom Schmelzp. 174°, die wahrscheinlich Isonitrosomethylisoxazolon ist. Mit Diazobenzolchlorid entsteht das Phenylhydrazon des Methylisoxazolons.

18) ***Cyclopentylessigsäure, Aethylsäure-Cyclopentan*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}>CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Cyclopentylmalonsäure auf 180° (Verwey, *B.* **29**, 1997). — Oel. Kp_{26}: 139—140°. — $Ag.C_7H_{11}O_2$. Niederschlag. Feine Nadeln (aus heissem Wasser).

Aethylester. Kp: 191—192° (Verwey).

19) ***β-Methylpentamethylencarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}>CH.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von β-Methylpentamethylendicarbonsäure (Euler, *B.* **28**, 2958). — Unangenehm riechendes Oel. Kp: gegen 200°. — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Lange, glashelle Prismen. — $Ag.C_7H_{11}O_2$. Niederschlag.

20) ***Cyclohexancarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}$, *s. Hexahydrobenzoësäure, Bd. II, S. 1126 u. Spl. dazu.*

6. *Säuren $C_8H_{14}O_2$ (*S. 519—520*).

1) ****Methylhexamethylencarbonsäure, 1-Methylcyclohexancarbonsäure(2), cis-Hexahydro-o-Toluylsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 519*). *Die Säure ist stereoisomer mit der Band II, S. 1127 sub 2, 1 beschriebenen Hexahydro-o-Toluylsäure. B.* Beim Erhitzen von Methylhexamethylendicarbonsäure $C_4H_8<\begin{matrix} CH.CH_3 \\ \dot{C}(CO_2H)_2 \end{matrix}$ (Freer, Perkin, *Soc.* **53**, 208; Goodwin, Perkin, *Soc.* **67**, 126). — Geht beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 200° theilweise in die Transsäure über.

2) **βγ-Isooktylensäure, 2-Methylhepten(4)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 520*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 4-stdg. Kochen von 2 g β-Bromisooktylsäure mit 30—40 g Wasser (Fittig, Weil, *A.* **283**, 286). Beim Kochen von β-Oxyisooktylsäure mit Natronlauge (F., W.). — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen αβ-Isooktensäure und β-Oxyisooktylsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure, βγ-Dioxyisooktylsäure und etwas Isovaleraldehyd. — Ca-Salz. Seideglänzende Nadeln.

3) * ***Heptanaphtencarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (?) (*S. 520*). Zur Trennung von homologen Säuren sättigt man ³/₄ der Säure mit Natron und destillirt mit

Wasser, wobei eine Säure $C_9H_{16}O_2$ übergeht. Den Rückstand destillirt man mit $^3/_4$ der theoretisch zur Zerlegung nöthigen Menge Schwefelsäure im Dampfstrom, wobei die Säure $C_7H_{12}O_2$ zurückbleibt (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 648). — D^0: 1,002. D^{20}: 0,98805 (M.). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Bernsteinsäure, CO_2 (ASCHAN, *B.* **26**, 3668).

5) **Cycloheptancarbonsäure, Suberancarbonsäure** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$ (*S. 520*) (früher auch als „Aethylpentamethylencarbonsäure" aufgefasst). *B.* Durch Reduction von Cycloheptencarbonsäuren, sowie von Cycloheptatriëncarbonsäure („Methylendihydrobenzoësäure") mit Natrium + Amylalkohol (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 140; BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2008). Aus Hydrotropilidencarbonsäure (Cycloheptadiëncarbonsäure) durch Alkohol und viel Natrium (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2504). Bei der Reduction von Isophenylessigsäuredihydrobromid mit Natrium und Amylalkohol (neben einer Säure $C_8H_{12}O_3$) (BUCHNER, *B.* **31**, 2244.) Aus Cycloheptandicarbonsäure(1,1), deren Diäthylester in kleiner Menge neben dem Ester $C_{12}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$ aus Natriummalonsäureester und 1,6-Dibromhexan entsteht, durch Erhitzen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 599). — Fettsäureähnlich, doch zugleich stechend riechendes Oel, das bei -20^0 nicht erstarrt. Kp: 245° bis 248°. — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2$ (bei 140°). Lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Kp: 200—202° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 148).

* **1-Chlorsuberancarbonsäure(1), 1-Chlorcycloheptancarbonsäure(1)** $C_8H_{13}O_2Cl = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}Cl\\ CO_2H\end{matrix}$ (*S. 520*). *Darst.* Man erwärmt Oxysuberancarbonsäure mit 3 Thln. PCl_5, trägt das Chlorid in Eiswasser ein und kocht mehrere Male kurz auf (BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2007). — Blättchen (aus 15%igem Alkohol). Schmelzp.: 42—44° (unscharf).

1-Bromcycloheptancarbonsäure(1) $C_8H_{13}O_2Br = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CBr.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Cycloheptancarbonsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 149; BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2008; WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2505). — Glänzende Nadeln (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 89—91° (unscharf) (B., J.); 93—94° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn. Beim Kochen mit Baryt entsteht α-Oxycycloheptancarbonsäure neben Δ^1-Cycloheptencarbonsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2505), beim Kochen mit Chinolin Cycloheptencarbonsäure.

Suberencarbonsäure-1,2-Dibromid, 1,2-Dibromcycloheptancarbonsäure(1) $C_8H_{12}O_2Br_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2CHBr\\ \vdots \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}Br\\ CO_2H\end{matrix}$. Durch Zufügen von Brom zur in Eisessig + Ameisensäure gelösten Suberencarbonsäure (BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2008). — Krystallinische Masse aus Ameisensäure. Schmelzp.: 135° (unter geringer Bräunung). Verliert in Sodalösung allmählich Bromwasserstoff.

Tribromcycloheptancarbonsäure, i-Phenylessigsäuretrihydrobromid $C_8H_{11}O_2Br_3 = C_7H_{10}Br_3.CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von α-Isophenylessigsäure mit Bromwasserstoff-gesättigtem Eisessig auf 100°, neben p-Toluylsäuredihydrobromid (BUCHNER, *B.* **31**, 2247). — Rhomben aus Aether. Schmelzp.: 199° (unter geringer Zersetzung).

Tetrabromcycloheptancarbonsäure, Hydrotropilidencarbonsäuretetrabromid $C_8H_{10}O_2Br_4 = C_7H_9Br_4.CO_2H$. *B.* Man setzt Hydrotropilidencarbonsäure (Cycloheptadiëncarbonsäure) in einem Exsiccator Bromdämpfen aus (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 720). — Glänzende Blättchen (aus concentrirter Ameisensäure). Schmelzp.: 196—197° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

7) ***αβ-Isooktensäure, 2-Methylhepten(5)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Entsteht neben β-Oxyisooktylsäure bei 30 stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. $\beta\gamma$-Isooktensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 15% (FITTIG, WEIL, *A.* **283**, 282). Entsteht neben anderen Verbindungen bei 4-stdg. Kochen von 2 g β-Bromisooktylsäure mit 30—40 g Wasser (F., W.). Beim Kochen von β-Oxyisooktylsäure mit Natronlauge (F., W.). — Oel. Erstarrt bei -18^0. Schmelzp.: $+3^0$. Kp: 239—240°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Lösung entsteht β-Bromisooktylsäure. Geht beim Kochen mit Natronlauge theilweise in $\beta\gamma$-Isooktensäure über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und $\alpha\beta$-Dioxyisooktylsäure. — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet). Klebrige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

8) ***Allylpropylessigsäure, 4-Methylsäure-Hepten(1)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Bei der Destillation von Allylpropylmalonsäure (Hjelt, *B.* **29**, 1856). — Kp: 218—221°.

9) ***Allylisopropylessigsäure, 2-Methyl-3-Methylsäurehexen(5)*** $(CH_3)_2CH.CH(CH_2.CH:CH_2).CO_2H$. *B.* Bei der Destillation von Allylisopropylmalonsäure (Hjelt, *B.* **29**, 1857). — Flüssig. Kp: 217°.

10) ***Säure*** $C_8H_{14}O_2$. *B.* Aus Tanacetogendicarbonsäure durch Erhitzen auf 240° (Fromm, *B.* **31**, 2031). — Oel. Kp: 229°

12) ***Hexahydrotoluylsäuren,*** *s. Bd. II, S. 1127—1128 und Spl. dazu.*
S. 520, Z. 14 v. u. statt: „$C_9H_{16}O_3$“ lies: „$C_9H_{16}O_2$“.

7. *Säuren $C_9H_{16}O_2$ (*S. 520—521*).

7) ***Nonen(1)-Säure(9)*** $CH_2:CH.[CH_2]_6.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht neben Normalhexadekandicarbonsäurediäthylester $C_{18}H_{32}O_4(C_2H_5)_2$ bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters (Brown, Walker, *A.* **274**, 62). — Oel. $D^{15,5}_4$: 0,9240. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

8) ***Isovaleralbuttersäure, 2-Methylokten(4)-Säure(8)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (Schmelzp.: 117,5°) bei 8-stdg. Kochen von 1 Thl. Monobromisoamylglutarsäure mit 30 Thln. Wasser (Fittig, Bronnert, *A.* **282**, 353). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. — $Ca(C_9H_{15}O_2)_2 + 9H_2O$. Glänzende Platten. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

9) ***α-Isoamylcrotonsäure, 2-Methyl-5-Methylsäurehepten(5)*** $CH_3.CH:C(C_5H_{11}).CO_2H$. *B.* Beim Destilliren von α-Isoamyl-β-Oxybuttersäure (Auden, Perkin, Rose, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Kp: 240°. Durch Oxydation entsteht Isobutylessigsäure.

10) ***Säure*** $C_8H_{15}.CO_2H$ vielleicht $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetznatron (nicht mit Aetzkali) (Crossley, Perkin jun. *Soc.* **73**, 36). — Oel. Kp: 240—242°. Entfärbt Permanganat und Bromlösung. Giebt ein Bromadditionsproduct, das mehr Brom enthält, als der Formel $C_8H_{15}Br_2.CO_2H$ entspricht; giebt mit Permanganat und darauf mit Dichromat α-Methylglutarsäure. — $C_8H_{15}.CO_2Ag$.

11) ***Dihydrocampholytsäuren.*** a) ***Dihydro-cis-Campholytsäure, Dihydroisolauronolsäure*** $C_8H_{15}.CO_2H = (CH_3)_2C\begin{cases}CH_2.CH.CO_2H\\ \\CH_3.CH.CH_2\end{cases}$? *B.* Durch Reduction von Isolauronolsäure (cis-Campholytsäure, s. S. 211) mit Natrium und Fuselöl (Noyes, *Am.* **18**, 689; Perkin, *Soc.* **73**, 836). — Farbloses Oel, riecht wie höhere Fettsäuren. Kp_{22}: 144° (P.); Kp: 244°. D: 0,9833 (N.). Unlöslich in Wasser. Wird von Permanganat langsam angegriffen. — $Ag.C_9H_{15}O_2$. Weisser, gelatinöser Niederschlag.

α-Bromdihydro-cis-Campholytsäure $C_9H_{15}O_2Br = C_8H_{14}Br.CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Dihydro-cis-Campholytsäure, PCl_5 und Brom (Noyes, *Am.* **18**, 689). — Nadeln (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 124—125° (N., *Am.* **20**, 789 Anm.). Wird von kaltem alkoholischen Kali in Bromwasserstoff und cis-Campholytsäure zerlegt.

Methylester $C_{10}H_{17}O_2Br = C_8H_{14}Br.CO.OCH_3$. *B.* Aus Dihydroisolauronolsäure durch Behandlung mit PBr_5 und Eintragen des Productes in Methylalkohol (Perkin, *Soc.* **73**, 838). — Oel. Kp_{30}: 123—126°. Giebt mit alkoholischem Kali Isolauronolsäure (quantitativ).

cis-Campholytsäure-Dibromid, Dibromdihydro-cis-Campholytsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = C_8H_{13}Br_2.CO_2H$. *B.* Aus cis-Campholytsäure und Brom (+ $CHCl_3$) bei 0° (Noyes, *B.* **28**, 552; *Am.* **17**, 430). — Mikroskopische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 138—140° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Ligroïn.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = C_8H_{13}Br_2.CO.OCH_3$. *B.* Aus Isolauronolsäureester in Chloroform mit Brom (Perkin, *Soc.* **73**, 834). — Paraffinartige Masse.

b) ***Dihydro-cis-trans-Campholytsäure.*** Cis-trans-Campholytsäure-Hydrobromid $C_9H_{15}O_2Br = C_8H_{14}Br.CO_2H$. *B.* Aus cis-trans-Campholytsäure (s. S. 212) (oder Dihydrohydroxycampholytsäure) und rauchendem HBr (+ wenig Ligroïn) (Noyes, *B.* **28**, 551; *Am.* **17**, 427). — Tafeln (aus kaltem Ligroïn). Schmelzp.: 98—100° (unter Zer-

setzung). Zersetzt sich an feuchter Luft. Wird durch Natronlauge in cis-trans-Campholytsäure und HBr zerlegt.

cis-trans-Campholytsäure-Dibromid $C_9H_{14}O_2Br_2 = C_8H_{13}Br_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 5 g cis-trans-Campholytsäure, gelöst in 20 ccm CS_2, in 7 g Brom, gelöst in 20 ccm CS_2, unter Abkühlung und bei Lichtabschluss (WALKER, *Soc.* **63**, 500). — Krystallinisch. Schmelzp.: 110° (bei raschem Erhitzen). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2, wenig in Ligroïn. Wird von Soda schon in der Kälte zerlegt in CO_2, NaBr und das Bromid $C_8H_{13}Br$.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_2Br_2 = C_9H_{13}Br_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Campholytsäureester und Brom, beide gelöst in CS_2, in der Kälte und bei Lichtabschluss (WALKER). — Gelbes Oel. Nicht destillirbar.

c) ***Dihydro-allo-Campholytsäure.*** Allo-Campholytsäure-Dibromid $C_9H_{14}O_2Br_2 = C_8H_{13}Br_2.CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Allo-Campholytsäure (S. 212) und Brom in CS_2 (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **67**, 343). — Flüssig.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_2Br_2 = C_9H_{13}Br_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Allo-Campholytsäureester und Brom (WALKER, HENDERSON). Flüssig. $D^{20}{}_4$: 1,496.

12) ***Dibromchlortetrahydro-β-Camphylsäure*** $C_9H_{13}O_2ClBr_2 = C_8H_{12}Br_2Cl.CO_2H$. *B.* Beim Stehen von Chlordihydro-β-Camphylsäure (S. 212) über Brom (PERKIN, *Soc.* **73**, 825). — Prismen (aus Alkohol), zersetzt sich bei 171—172°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroleumäther.

13) ***Bromdihydro-ψ-Lauronolsäure*** $C_9H_{15}O_2Br$. **Methylester** $C_{10}H_{17}O_2Br = C_8H_{14}Br.CO.O.CH_3$. *B.* Man behandelt ψ-Campholacton mit PBr_5 und giesst das Reactionsproduct in Methylalkohol (LEES, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Kp_{35}: 160—165°. Giebt beim Erwärmen mit Diäthylanilin ψ-Lauronolsäuremethylester (S. 213).

14) ***Hexahydroxylylsäure*** *s. Spl. zu Bd. II, S. 1129.*

8. *Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ (*S. 521—522*).

1) * ***Campholsäure*** $CH_3.C(OH)<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2$ (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 363)

$$= \begin{matrix}(CH_3)_2C—CH.CH_3\\ | \quad CH_2 \\ CH_3.CH.CH.CO_2H\end{matrix}$$ (TIEMANN, *B.* **28**, 1089) $$= \begin{matrix}(CH_3)_2\\ H_2C.C.C(CH_3).CO_2H\\ H_2C—CH.CH_3\end{matrix}$$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 352) (*S. 521*). *Darst.* Man kocht 40 g Natrium mit 500 g Campher und 500 ccm Xylol, verjagt das Xylol im Vacuum und erhitzt das Product 24 Stunden lang im Autoclaven auf 280° (ERRERA, *G.* **22** I, 208; GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 291). Das Product wird mit Wasser übergossen und die abgegossene wässerige Lösung mit HCl bis zu beginnender CO_2-Entwickelung versetzt, worauf man die nur schwach alkalische Lösung vom Harz befreit und dann mit CO_2 sättigt. Die hierbei ausfallende Campholsäure krystallisirt man aus Alkohol (von 80%) um (G.). Gelöst bleibt Isocampholsäure (s. S. 204). — Schmelzp.: 105—106°. Kp: 255°. 1 L. Wasser löst bei 19° 0,16 g (G.). Für die Lösung von 1 Gramm-Mol.-Gew. in 1 L. Alkohol ist $[\alpha]_D$: + 49,8°. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volumen 1410,1 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] **7**, 42). Wird aus der Lösung der Alkalisalze durch CO_2 gefällt. Beim Schütteln mit schwach rauchender H_2SO_4 in der Kälte entsteht Dicampholen $(C_9H_{16})_2$. Beim Erhitzen mit HJ (D: 2,0) entstehen CO, Hexahydromesitylen, Pseudocumol und Hexahydropseudocumol (?) (G.). Mit höchst conc. HBr entsteht bei 200° Campholen. Beim Erhitzen mit Brom entsteht eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$, welche von p-Xylylessigsäure verschieden ist (G., *C. r.* **125**, 34).

Salze (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 306). $NH_4.C_{10}H_{17}O_2$. Verliert an der Luft schnell Ammoniak, wird schon durch Wasser zersetzt. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln. — $Mg.\bar{A}_2$. Krystallisirt aus Alkohol von 40% wasserfrei. — * $Ca.\bar{A}_2$. In kaltem Wasser löslicher als in heissem. — $Sr.\bar{A}_2$ (aus Alkohol). — * $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Wenig lösliche Blättchen. — $Zn.\bar{A}_2$. Niederschlag. Tafeln (aus Aether). — $Co.\bar{A}_2$ (bei 100°). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. — $Ni.\bar{A}_2$ (bei 100°) Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Niederschlag. Krystallisirt aus Aether mit 1 Mol. Aether in langen, dunkelgrünen Krystallen.

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.CH_3$. *B.* Aus 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thln. Campholsäurechlorid (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 317). — Flüssig. Kp: 208°. D^0: 0,9723.

Aethylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_2H_5$. Bleibt bei —20° flüssig. Kp_{750}: 220°. Kp_{20}: 106—107°. D^0: 0,9534 (G.).

Isopropylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_3H_7$. Kp: 228°. D^0: 0,9377 (G.).

Isobutylester $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_4H_9$. Kp: 250°. D°: 0,9365 (G.).
Isoamylester $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_5H_{11}$. Kp: 263—265°. D°: 0,9361 (G.).
***Chlorid** $C_{10}H_{17}O.Cl$ (*S. 522*). Liefert mit Natrium Bicampholyl $C_{20}H_{34}O_2$.
Anhydrid $C_{20}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}O)_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Kp_{20}: 209—210° (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 321). Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

1a) ***Isocampholsäure*** $\begin{array}{l}(CH_3)_2 \\ H_2C.C.C(CH_3)_2 \\ H_2C - CH.CO_2H\end{array}$? (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 352). — *B.* Entsteht neben Campholsäure beim Erhitzen von Campher mit Na auf 280° (GUERBET, *Bl.* [3] **11**, 905). Das rohe Gemisch der Säuren wird nahezu neutralisirt und in die kaum alkalisch reagirende Lösung CO_2 eingeleitet, wodurch nur Campholsäure ausfällt. Das Filtrat davon fällt man durch HCl und behandelt den Niederschlag in der Kälte mit Alkohol und HCl-Gas, wodurch nur die Isocampholsäure esterificirt wird. — Bleibt bei −20° flüssig. Kp_{65}: 180—181°. Siedet nicht unzersetzt bei 255—256°. D°: 0,9941. $[\alpha]_D$: 24,38°. Riecht nach Valeriansäure. Ist eine viel stärkere Säure als die Campholsäure.

Salze (GUERBET, *Bl.* [3] **13**, 769). — $NH_4.\bar{A}$. Zerfliessliche, perlmutterglänzende Tafeln. — $Na.\bar{A}$. Zerfliessliche Nadeln. — $K.\bar{A}$. Zerfliessliche Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2$. Pulver. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln (aus Alkohol). In kaltem Wasser löslicher als in heissem. — $Sr.\bar{A}_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. In kaltem Wasser löslicher als in heissem. — $Zn.\bar{A}_2$. Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Niederschlag. Kurze, grüne Nadeln (aus Aether). — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.
Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.CH_3$. Flüssig. Kp: 216—218°. D°: 0,9593 (G.).
Aethylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 228—229°. D°: 0,9477. $[\alpha]_D$: 21° 31′ (G.).
Isopropylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_3H_7$. Kp: 245—246° (G.).
Isobutylester $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_4H_9$. Kp_{40}: 150—151° (G.).
Isoamylester $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_5H_{11}$. Kp_{25}: 167—168° (G.).
Chlorid $C_{10}H_{17}O.Cl$. Flüssig. Kp_{100}: 135—137° (G.).

1b) ***Campholensäuredibromid*** $C_{10}H_{16}O_2Br_2$. *B.* Aus Campholensäure, gelöst in völlig trockenem $CHCl_3$ und Brom bei −15° (THIEL, *B.* **26**, 924). — Krystallmasse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96,5—97°. Aeusserst löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird schon durch Wasser zersetzt.

2) ****Hydrochlorfencholensäure*** $C_{10}H_{17}O_2Cl$ (*S. 522*). **Methylester** $C_{11}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{16}ClO_2.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung von Fencholensäure (S. 214) (WALLACH, *A.* **300**, 307). — Kp_{14}: 124—125°. — Giebt durch Einwirkung von Natriummethylatlösung den Fencholensäuremethylester.

4) ****α-Isopropyl-β-Isobutylacrylsäure, Amydekylensäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Hepten(3)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:C(CO_2H).CH(CH_3)_2$ (*S. 522*). *B.* Bei der Oxydation von α-Isopropyl-β Isobutylacroleïn $C_{10}H_{18}O$ an der Luft u. s. w. (KOHN, *M.* **17**, 137; vgl. {BORODIN, *J.* **1870**, 680; *B.* **5**, 481}). Beim Erhitzen des entsprechenden Nitrils (s. d.) mit alkoholischer Kalilauge auf 180° (K.). — Kp_{19}: 140°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit Brom entsteht eine Dibromcaprinsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht α-Isopropyl-β-Isobutylglycerinsäure. — *$Ag.\bar{A}$ (bei 105°). Niederschlag. Wenig löslich in heissem Alkohol und daraus sich in Krystallen ausscheidend.

8) ***α-Isobutyl-β-Isopropylacrylsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Hepten(3)*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H):CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Neben α-Hydroxydiisobutylessigsäure bei der Behandlung von α-Bromdiisobutylessigsäureester mit alkoholischem Kali (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 67). — Dicker, farbloser Syrup. Kp_{35}: 153°. Kp_{760}: 240—241°. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Natriumcarbonatlösung. Entfärbt in Sodalösung Permanganat ziemlich schnell, in Chloroform Brom langsam. — $Ag\bar{A}$. Weisser, käsiger Niederschlag.

9) ***Hydrochlorpulegensäure*** $C_{10}H_{17}O_2Cl$. **Methylester** $C_{11}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{16}ClO_2.CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der mit HCl-Gas gesättigten Lösung von Pulegensäure (S. 216) in Holzgeist (WALLACH, *A.* **289**, 352). — Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{12}: 113—116°. Giebt beim Kochen mit Natriummethylatlösung Pulegensäuremethylester, ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ (Kp_{15}: 125—127°) und β-Pulegensäure (WALLACH, *A.* **300**, 260).

10) ***Citronellsäure, 2,6-Dimethyl-Okten(2)-Säure(8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. a) Inactive Citronellsäure. *B.* In eine siedende Lösung von 20 g Geraniumsäure (S. 214) in 200 g Amylalkohol werden schnell 20 g Na eingetragen

(TIEMANN, *B.* **31**, 2901). — Kp_{23}: 157—157,5°. D_{21}: 0,9292. n_D: 1,4534. Das Ca-Salz giebt bei der Destillation mit Ca-Formiat Citronellal.

b) d-Citronellsäure. *B.* Beim Schütteln von Citronellal mit einer Lösung von Ag_2O in sehr verdünntem NH_3 (SEMMLER, *B.* **24**, 208). Das Nitril entsteht beim Kochen von Citronellaloxim mit Essigsäureanhydrid (S., *B.* **26**, 2255; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 905). Bei 20—30 Minuten langem Schütteln von 50 g reinem d-Citronellol mit 60 g $K_2Cr_2O_7$, 50 g Vitriolöl und 30 ccm Wasser (T., SCH., *B.* **30**, 34). Man schüttelt das Product mit Aether aus und entzieht dem Aether die freie Säure durch Natronlauge. Dann wird der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt, wobei Citronellsäurecitronellylester zurückbleibt. — Caprinsäureähnlich riechendes Oel. Kp: 257°. Kp_{12}: 141—143°. D^{20}: 0,9308. $[\alpha]_D$: +6° 5′ bei 20°. n_D: 1,454. $KMnO_4$ erzeugt Dioxydihydrocitronellasäure $C_{10}H_{20}O_4$. Beim Behandeln mit $KMnO_4$-Lösung und dann mit $CrO_3 + H_2SO_4$ entstehen d-β-Methyladipinsäure und Aceton.

c) l-Citronellsäure. *B.* Entsteht neben l-Citronellal und anderen Producten bei der Oxydation von l-Citronellol mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, wie die d-Säure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 36). — Oel. Kp_{14}: 143—144°. $[\alpha]_D$: —6° 15′. n_D: 1,4536. — $Ag.C_{10}H_{17}O_2$. Unlöslich in Wasser.

11) ***Menthonensäure*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$? *B.* Durch Verseifen von Menthonitril (aus Menthonoxim) mit Na-Alkoholat bei 120° (Rohr) (WALLACH, *A.* **278**, 312; *A.* **296**, 120). — Kp: 257—261°. D_{20}: 0,918. n_D^{20}: 1,45109. Giebt mit $KMnO_4$ eine Dioxysäure, welche bei weiterer Oxydation mit Chromsäure anscheinend β-Methyladipinsäure liefert. Müsste in ihrer Constitution mit der Citronellasäure (Nr. 10) identisch sein, obwohl Menthonitril und Citronellanitril Verschiedenheiten zeigen und auch bei partieller Verseifung verschiedene Amide (s. d.) ergeben. — Ag.Ā. Niederschlag.

12) ***Isogeraniumsäuredibromid, 1,3,3-Trimethyl-1,2-Dibromcyclohexan-Carbonsäure(2)*** $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = CH_3.CBr\!<\!\begin{matrix}CBr(CO_2H).C(CH_3)_2\\CH_2 \quad - \quad CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Aus gleichen Mol.-Gew. Isogeraniumsäure (S. 215) und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2726). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121°.

13) ***Säure*** $C_{10}H_{18}O_2$. *B.* Durch Erhitzen von Purginsäure mit 10%igem alkoholischem Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade unter Druck (1 Tag) neben Zucker und Oxylaurinsäure (HÖHNEL, *C.* **1897** I, 419). — Wasserhelle Flüssigkeit. Wird bei —25° fest. Kp_{135}: 176°. Bei directer Destillation Zersetzung. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther.

14) ***Säure*** $C_{10}H_{18}O_2$. *V.* Im Bourbongeraniumöl in freier und veresterter Form (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1878). — Oel. Von starkem, angenehmem Geruch. Unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Gelblichgrauer Niederschlag. Schmelzp.: 158°.

15) ***Pinonsäureoxime*** $C_{10}H_{17}O_3N$ *s. Spl. zu Bd. I, S. 625.*

16) ***Isothujaketoximsäure*** $C_{10}H_{17}O_3N$ *s. Spl. zu Bd. I, S. 625.*

17) ***Hexahydrocuminsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1129.*

9. *Säuren $C_{11}H_{20}O_2$ (*S. 522—523*).

2) ****Undekylensäure, Undeken(2)-Säure(11)*** $CH_3.CH:CH.C_7H_{14}.CO_2H$ (GOLDSOBEL, *B.* **27**, 3123) (*S. 523*). Molekulare Verbrennungswärme: 1580 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 416). D^{24}_4: 0,9072. $D^{79,9}_4$: 0,8653. Molekulares Brechungsvermögen: 88,3 (EYKMAN, *R.* **12**, 162). — Nimmt direct Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, welche durch alkoholisches Kali in Bromwasserstoff und Bromundekylensäure $C_{11}H_{19}BrO_2$ und Dehydroundekylensäure $C_{11}H_{18}O_2$ gespalten werden.

Bromundekylensäure $C_{11}H_{19}O_2Br$. *B.* Entsteht neben Dehydroundekylensäure (s. d.) beim Kochen von Undekylensäuredibromid mit alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, *B.* **29**, 2239). — Krystallinisch. Schmelzp.: 41,5°. Kp_{13}: 203—204°. Mit alkoholischer Kalilauge bei 150° entsteht Undekolsäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Vacuum auf 250° entsteht Dehydroundekylensäure $C_{11}H_{18}O_2$.

13. *Säuren $C_{16}H_{30}O_2$ (*S. 524*).

1a) ***Künstliche Hypogäasäure, Hexadeken(7)-Säure(1)*** $CH_3.[CH_2]_7.CH:CH.[CH_2]_5.CO_2H$ (BODENSTEIN, *B.* **27**, 3400). *B.* Beim Erhitzen von Stearolsäure mit KOH auf 210—240° (B., *B.* **27**, 3398). — Kp_{10}: 230° (i. D.). Kp_{15}: 236° (i. D.). Beim Erhitzen des Bromadditionsproductes mit alkoholischem Kali entsteht Palmitolsäure (S. 216).

Dijodderivat (Palmitolsäuredijodid) $C_{16}H_{28}O_2J_2 = CH_3.(CH_2)_7.CJ:CJ.(CH_2)_5.CO_2H$. *B.* Aus Palmitolsäure mit Jod, gelöst in CS_2, und FeJ_2 am Sonnenlichte (Bodenstein, *B.* **27**, 3400). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°.

2) * ***Physetölsäure*** (*S. 525*). *V.* In den flüssigen Antheilen des Robbenfettes (Lubarski, *Ж.* **30**, 45; *C.* **1898** II, 273).

14. * Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ (*S. 525—527*).

1) * ***Oelsäure (Oleïnsäure), Oktodeken(9)-Säure(1)*** $C_8H_{17}.CH:CH.(CH_2)_7.CO_2H$ (Baruch, *B.* **27**, 172) (*S. 525*). *V.* Frei und an Säuren gebunden in der Veilchenwurzel (Tiemann, Krüger, *B.* **26**. 2676). — *B.* Entsteht neben Isoölsäure aus Jodstearinsäure (dargestellt aus Elaïdinsäure + HJ) und alkoholischer Kalilauge (Lebedew, *J. pr.* [2] **50**, 61). — Kp_0: 153° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1325). $D^{11,8}{}_4$: 0,8908. $D^{78,4}{}_4$: 0,8540. Molekulares Brechungsvermögen: 141,39 (Eykman, *R.* **12**, 162). Brechungsvermögen: E., *R.* **14**, 188. Molekulare Verbrennungswärme: 2682,0 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 416). Veränderung bei jahrelangem Aufbewahren: v. Seńkowski, *Ж.* **25**, 434). Nimmt bei längerer Einwirkung von Licht und Luft beträchtlich an Gewicht zu und wird dabei oxydirt zu Oenanthaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oenanthsäure, Azelaïnsäure, Sebacinsäure und wahrscheinlich Dioxystearinsäure (Scala, *C.* **1898** I, 439). Durch alkalisches Permanganat entstehen 60% Dihydroxystearinsäure (Schmelzp.: 134°), wenig Pelargonsäure, 16% Azelaïnsäure, 16% Oxalsäure. Chromsäure wirkt in ähnlicher Weise. Bei der Kalischmelze entstehen Palmitinsäure in fast theoretischer Ausbeute, Essigsäure in sehr viel geringerer Ausbeute und etwas Oxalsäure, dagegen nicht Pelargonsäure, Azelaïnsäure oder Dihydroxystearinsäure (Edmed, *Soc.* **73**, 627). Einwirkung von unterchloriger Säure: Albitzky, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1069. Beim Erhitzen mit $NaHSO_3$ und Wasser auf 175° oder mit SO_2-Lösung auf 200° entsteht Elaïdinsäure. — *Na.Ā. Schmelzp.: 232—235° (Krafft, *B.* **32**, 1599). — *$Ba\bar{A}_2$. Löslichkeit in Benzol, Alkohol, Chloroform, Petroleumäther: Farnsteiner, *C.* **1899** I, 546.

Oleodistearin $C_{57}H_{108}O_6 = C_3H_5(O.COC_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33})$. *V.* Im Mkanifett (dem Samenfett von Stearodendron Stuhlmanni Engl.) (Heise, *C.* **1896** I, 608). Im Fett von Garcinia indica Choisy (Kokumbutter) (H., *C.* **1897** I, 565). — *B.* Durch 1-stdg. Kochen seines Chlorjodadditionsproductes mit Anilin oder Chinolin, sowie durch Erhitzen desselben mit alkoholischem NH_3 auf 150° (Henriques, Künne, *B.* **32**, 392). — Schmelzp. der aus Alkohol oder Eisessig krystallisirten Verbindung: 45—46°, der geschmolzenen und wieder erstarrten Verbindung: 39—40° (H., K., *B.* **32**, 387). Durch sehr rasches Erstarren der geschmolzenen Verbindung erhält man eine bei 27—28° schmelzende, labile Modification (Heise, *C.* **1899** I, 1271). Liefert mit Chlorjod ein sehr beständiges Additionsproduct (s. u.). Wird durch Einleiten der rothen Dämpfe aus Nitrit + Schwefelsäure in Elaïdodistearin umgelagert

Oleodistearinchlorojodid $C_{57}H_{108}O_6ClJ = C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33}ClJ)$. *B.* Aus Oleodistearin mit Hübl'scher oder Waller'scher Lösung in $CHCl_3$ oder mit alkoholischer ClJ-Lösung (Henriques, Künne, *B.* **32**, 390. — Nädelchen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 44,5—45,5°; Schmelzpunkt der geschmolzenen und wieder erstarrten Verbindung: 41,5—42,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Essigester, sehr wenig in Alkohol. Beständig gegen Kochen mit Säuren. Durch 24-stdg. Kochen mit alkoholischem Normalkali wird fast alles Jod, jedoch nur wenig Chlor herausgelöst; ebenso wird durch concentrirte Schwefelsäure zunächst das Jod herausgenommen; durch 1-stdg. Kochen mit Anilin oder Chinolin oder Erhitzen mit alkoholischem NH_3 wird unter Rückbildung von Oleodistearin alles Halogen entfernt.

Oelsäureanhydrid $C_{36}H_{66}O_3 = (C_{18}H_{33}O)_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Oelsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (Albitzky, *Ж.* **31**, 103; *C.* **1899** I, 1070). — Schmelzp.: 22—24°.

2) * ***Elaïdinsäure*** $C_8H_{17}.CH:CH.[CH_2]_7.CO_2H$ (*S. 526*). *B.* Beim Erhitzen von Oelsäure mit einer concentrirten wässerigen Lösung von $NaHSO_3$ oder H_2SO_3 auf 175—200° (M., K. und A. Saytzew, *Ж.* **24**, 477). Ueber die günstigsten Bedingungen der Bildung aus Oelsäure vgl. Farnsteiner, *C.* **1899** I, 546. — Schmelzp.: 51—52° (M., K. und A. S). Kp_0: 154° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1325). $D^{79,4}{}_4$: 0,8505. Molekulares Brechungsvermögen: 141,11 (Eykman, *R.* **12**, 163). Molekulare Verbrennungswärme: 2664,3 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 416). Verbindet sich direct mit NOCl (s. S. 186). Wird durch Behandlung mit concentrirter H_2SO_4 und Kochen der Producte mit Kali in dieselbe Oxystearinsäure übergeführt wie die Oelsäure (Tscherbakow, Saytzew, *J. pr.* [2] **57**, 27). Durch alkoholisches Permanganat entstehen 33% Dihydroxystearinsäure (Schmelzp.: 99°), 13—14% Pelargonsäure, 26% Azelaïnsäure, 15—20% Oxalsäure. Chromsäure giebt dieselben Oxy-

dationsproducte. Bei der Kalischmelze entsteht die theoretische Menge Palmitinsäure, sehr wenig Essigsäure, keine Dihydroxystearinsäure, etwas Oxalsäure (EDMED, *Soc.* **73**, 627). Geht beim Erhitzen mit SO_2 oder $NaHSO_3$ zu etwa 20% in Oelsäure über (ALBITZKY, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899 I**, 1069). Einwirkung von unterchloriger Säure: A. — *Na.Ā. Schmelzp.: 225—227° (KRAFFT, *B.* **32**, 1509). — K.Ā (bei 100°). Glänzende Blättchen (M., K. und A. S). — *PbĀ₂. Löslichkeit in Aether und Benzol: FARNSTEINER, *C.* **1899 I**, 545.

Elaïdodistearin $C_{57}H_{108}O_6 = C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33})$. *B.* Durch Einwirkung der rothen Dämpfe aus Nitrit + Schwefelsäure auf geschmolzenes Oleodistearin (HENRIQUES, KUENNE, *B.* **32**, 393). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 61°.

Chlorjodelaïdodistearin $C_{57}H_{108}O_6ClJ = C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33}ClJ)$. *B.* Aus Elaïdodistearin und ClJ in Alkohol (H., K., *B.* **32**, 393). — Schmelzp.: 57—58°.

Elaïdinsäureanhydrid $C_{36}H_{66}O_3 = (C_{18}H_{33}O)_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Elaïdinsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, EMELJANOW, *Ж.* **31**, 106; *C.* **1899 I**, 1070). — Schmelzp.: 49—51,5°.

3) ****Isoölsäure*** (*S. 527*). *B.* Entsteht neben Oelsäure {beim Uebergiessen von 100 g Jodstearinsäure mit der Lösung von 60 g KOH in 200 g absolutem Alkohol (M., K. und A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] **35**, 386; **37**, 269;} LEBEDEW, *J. pr.* [2] **50**, 61). — Einwirkung von unterchloriger Säure: ALBITZKY, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899 I**, 1069. — $Ag.C_{18}H_{33}O_2$.

6) ***Rapinsäure*** $C_{18}H_{34}O_2$, s. Bd. I, S. 614 u. Spl. dazu.

15a. Säure $C_{20}H_{38}O_2$. Eikosensäure $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_9.CO_2H$ (?).

B. Beim Erhitzen auf 260° von Behenolsäure mit KOH (BODENSTEIN, *B.* **27**, 3403). — Krystalle (aus Alkohol bei 0°). Schmelzp.: 50°. Kp_{15}: 267° (i. D.). Beim Erhitzen von Eikosensäuredibromid $C_{20}H_{38}O_2Br_2$ mit alkoholischer Kalilauge entsteht Eikosinsäure $C_{20}H_{36}O_2$. — $Na.C_{20}H_{37}O_2$. Krystalle (aus Alkohol). — $Ba(C_{20}H_{37}O_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol). — $Ag.C_{20}H_{37}O_2$. Niederschlag.

16. *Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ (*S. 527—529*).

1) ****Erucasäure*** $\begin{matrix} C_8H_{17}.C.H \\ \ddot{} \\ H.C.C_{11}H_{22}.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 527*) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **48**, 323; BARUCH, *B.* **26**, 1876). *B.* Entsteht neben Isoerucasäure aus Jodbehensäure mit alkoholischem Kali (A. u. N. SAYTZEW, *J. pr.* [2] **50**, 67). — Kp_0: 179° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1325). D^{55}_4: 0,8602. Molekulares Brechungsvermögen: 171,64 (EYKMAN, *R.* **12**, 163). Beim Erwärmen mit conc. HNO_3 entstehen Brassylsäure $C_{13}H_{24}O_4$ und Pelargonsäure neben kleinen Mengen Dinitropropan und Arachinsäure (FILETI, PONZIO, *G.* **23 II**, 395). Geht durch salpetrige Säure oder beim Erhitzen mit H_2SO_3 auf 200° in die isomere Brassidinsäure über. Einwirkung von unterchloriger Säure: ALBITZKY, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899 I**, 1068. — *$Na.C_{22}H_{41}O_2$. Schmelzp.: 230—235° (KRAFFT, *B.* **32**, 1599).

***Erucasäureanhydrid** $C_{44}H_{82}O_3 = (C_{22}H_{41}O)_2O$ (*S. 528*). *B.* Durch Erhitzen von Erucasäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, *Ж.* **31**, 103; C. **1899 I**, 1070). — Schmelzp.: 47—50°.

2) ****Brassidinsäure*** $\begin{matrix} H.C.C_8H_{17} \\ \ddot{} \\ H.C.C_{11}H_{22}.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 528*). *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen auf 200° von 1 Vol. Erucasäure mit 1 Vol. einer conc. wässerigen Lösung von SO_2 (M., K. und A. SAYTZEW, *Ж.* **24**, 482; *J. pr.* [2] **50**, 78). — Schmelzp.: 65—66° (M., K. u. A. S.). Kp_0: 160° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1325). $D^{57,1}_4$: 0,8585. Molekulares Brechungsvermögen: 171,61 (EYKMAN, *R.* **12**, 163). Einwirkung von unterchloriger Säure: ALBITZKY, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899 I**, 1068. — *$Na.C_{22}H_{41}O_2$. Schmelzp.: 245—248° (KRAFFT, *B.* **32**, 1599). — Ba.Ā₂ (bei 100°). — Ag.Ā. Niederschlag.

***Chlorbrassidinsäure** $C_{22}H_{41}O_2Cl$ (*S. 529*). Beim Stehen mit Vitriolöl entsteht Oxybehensäure $C_{22}H_{42}O_3$ (FILETI, *J. pr.* [2] **48**, 338).

Dichlorbrassidinsäure, Behenolsäuredichlorid $C_{22}H_{40}O_2Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Behenolsäure in $CHCl_3$ im Kältegemisch. Bei 10-stdg. Kochen von Dibrombrassidinsäure mit $HgCl_2$ (HOLT, *B.* **25**, 2667). — Oel. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam zu Behenolsäure reducirt.

3) ***Isoerucasäure.*** *B.* Entsteht neben Erucasäure beim Eintröpfeln von Jodbehensäure in kochendes 33%iges alkoholisches Kali (ALEXANDROW, N. SAYTZEW, *Ж.* **24**, 486, 496; SAYTZEW, *J. pr.* [2] **50**, 65). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54—56°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Brom und Eisessig Dibrombehensäure. $KMnO_4$ oxydirt zu Dioxybehensäure. — $Na.C_{22}H_{41}O_2$ (bei 100°). Krystallmasse (aus Alkohol). — Ca.Ā₂ (bei 100°). — Ba.Ā₂ (bei 100°). — Ag.Ā.

17. Cerotolsäure $C_{27}H_{52}O_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Oxycerotinsäure $C_{27}H_{54}O_3$ mit Essigsäureanhydrid auf 100° (HESSE, *A.* **271**, 223). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 70°.

C. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 529—536*).

1. *Propiolsäure $C_3H_2O_2$ = CH:C.CO_2H (*S. 529*). Der Aethylester liefert mit N_2H_4 Pyrazolon $C_3H_4ON_2$ (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 1722).

2. *Tetrolsäure, Butin(2)-Säure $C_4H_4O_2$ = CH_3.C:C.CO_2H (*S. 530*). *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 0,5 g *αβ*-Dichlorcrotonsäure, gelöst in 100 ccm Wasser, mit Zink auf 100° (SZENIC, TAGGESELL, *B.* **28**, 1671). Aus den Einwirkungsproducten von Natrium auf Methylpropargyläther wie auf den Aether CHBr:CBr.CH_2OCH_3 durch Ueberleiten von CO_2 (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 278). — *Darst.* Man trägt in 200 g Acetessigester allmählich 665 g PCl_5 ein, digerirt 3 Stunden auf dem Wasserbade, giesst dann in das 5-fache Vol. Wasser und schüttelt mit Benzol aus. Die abgehobene Benzol-Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Das Destillat vermischt man mit 500 g Alkohol, 400 g KOH und 2400 g Wasser und kocht 3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (DESGREZ, *Bl.* [3] **11**, 392). — Molekulare Verbrennungswärme: 452,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 416). Beim Erhitzen mit 8 Thln. Wasser auf 325° entsteht Aceton (D.). Mit Brom am Sonnenlicht entsteht trans-Dibromcrotonsäure, im Dunkeln cis-Dibromcrotonsäure. Liefert mit Chlor (+ trocknem $CHCl_3$) zwei Dichlorcrotonsäuren.

Aethylester $C_6H_8O_2$ = $C_4H_3O_2.C_2H_5$. *Darst.* Man digerirt 100 g Tetrolsäure, 300 ccm absoluten Alkohol und 100 ccm conc. Schwefelsäure ³/₄ Stunden auf dem Wasserbade, giesst in Glaubersalzlösung, äthert aus, wäscht mit Soda, trocknet mit $CaCl_2$ und destillirt (STOLZ, Privatmittheilung). — Oel von eigenthümlichem Geruch. Kp_{752}: 163—164°.

3. *Säuren $C_5H_6O_2$ (*S. 531*).

1) **Pentachlorbutencarbonäure* $C_5HO_2Cl_5$ (*Schmelzp.: 127°*) *von Zincke, Küster*, (*B.* **21**, *2728*) (*S. 531*) *ist wahrscheinlich* ***1,1,3,4,4-Pentachlorpentadiën(1,2)-Säure(5)*** CCl_2:C:CCl.CCl_2.CO_2H (KÜSTER, *A.* **296**, 141). *B.* {Beim Auflösen von Hexachlorketopenten (Schmelzp.: 28°) in 10%iger Natronlauge (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **21**, 2728)}.
$$\begin{matrix}CCl_2.CCl_2\\ \vdots \\ CCl:CCl\end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O = C_5HCl_5O_2 + HCl.$$
— K = 6 (K.). Bei der Reduction mit Natriumamalgam entstehen Aethylidenpropionsäure und Butincarbonsäure (s. u.) (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **26**, 2116; ZINCKE, *B.* **27**, 3364; **28**, 1644).

1,1,4,4-Tetrachlor-3-Brompentadiën(1,2)-Säure(5) $C_5HO_2Cl_4Br$ = CCl_2:C:CBr. CCl_2.CO_2H. *B.* Man lässt Pentachlorbrom-Cyclopentenon C_5OCl_5Br (Schmelzp.: 102°) mit 10%iger Natronlauge bei 0° stehen, bis eine Probe sich in Eiswasser klar löst (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **26**, 2112). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110° (unter Zersetzung). Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Aethylidenpropionsäure.

3) ***Pentachlorbutencarbonsäure, 1,1,2,3,4-Pentachlorpentadiën(1,3)-Säure(5)*** $C_5HO_2Cl_5$ = CCl_2:CCl.CCl:CCl.CO_2H (ZINCKE, *A.* **296**, 143). *B.* Man lässt ein Gemisch aus Hexachlor-Cyclopentenon C_5OCl_6 (Schmelzp.: 92°) mit 10%iger Natronlauge bei 0° stehen, bis eine Probe sich in Eiswasser klar löst (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **26**, 2111). Man saugt das ausgeschiedene Natriumsalz rasch ab, löst es in wenig Eiswasser und filtrirt die Lösung in eiskalte conc. HCl. In der alkalischen Mutterlauge findet sich in geringer Menge das Natriumsalz der isomeren Säure (s. sub Nr. 1). — Krystallpulver. Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich, unter Zersetzung, in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Beim Erhitzen mit Wasser wird Pentachlorbutadiën C_4HCl_5 gebildet. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Aethylidenpropionsäure (vgl. ZINCKE, *B.* **27**, 3364). — Na.$C_5O_2Cl_5$. Silberglänzende Schuppen (aus Ligroïn). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

4) ***Butincarbonsäure, Pentinsäure*** $C_4H_5.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Aethylidenpropionsäure aus der Säure $C_5HO_2Cl_5$ (Schmelzp.: 127°, s. oben Nr. 1) und Natriumamalgam (ZINCKE, *B.* **28**, 1644). Man destillirt das Product im Vacuum, wobei die Aethylidenpropionsäure zuerst übergeht. — Glänzende, monokline Tafeln (aus Aether). Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 102—103°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol. — $Ca(C_5H_5O_2)_2$ + H_2O. Fettglänzende Blättchen. Leicht lös-

lich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Schüppchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

5) ***Aethylacetylencarbonsäure*** $CH_3.CH_2.C:C.CO_2H$. *B.* Beim Ueberleiten von CO_2 über Na-Aethylacetylen (JOCICZ, Ж. **29**, 94; *C.* **1897** I, 1012; vgl. auch *J. pr.* [2] **37**, 430). — Krystalle. Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in Wasser. Das Ag-Salz, ein voluminöser, explosiver Niederschlag, zersetzt sich sehr rasch unter CO_2-Abspaltung zu Ag-Aethylacetylen. Die Säure lagert 2 Mol.-Gew. Brom an, die Tetrabromsäure geht sehr leicht in eine Tribromsäure über. (Schmelzp.: 124°).

6) ***Säure*** $C_5H_5O_2Cl = CH_3.CCl:C:CH.CO_2H$ oder $CH_2:CCl.CH:CH.CO_2H$? *B.* Beim Versetzen des Chloralacetons $CH_3.CO.CH_2.CHOH.CCl_3$ mit 10%iger Kalilauge unter Kühlung (USCHAKOW, Ж. **29**, 113; *C.* **1897** I, 1019). Aus Trichloräthylidenaceton $CCl_3.CH:CH.CO.CH_3$ durch Einwirkung von 10%iger wässeriger oder von alkoholischer Kalilauge (SALKIND, Ж. **30**, 906; *C.* **1899** I, 596). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in heissem Wasser und in Aether, sehr wenig in CS_2, Benzol, Ligroïn und kaltem Wasser. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweisem Verharzen. — Ca- und Ba-Salz: leicht löslich in Wasser. — Ag-Salz. Voluminöser Niederschlag sehr wenig löslich in kaltem, wie in heissem Wasser. Schwärzt sich an der Luft (U.).

7) ***2-Bromcyclobuten(1)-Carbonsäure(1)*** $C_5H_5O_2Br = \begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ \vdots \quad \because \\ CH_2.CBr \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1,2-Dibromtetramethylendicarbonsäure(1,2) mit Kalilauge (PERKIN jr., *Soc.* **65**, 971). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba(C_5H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. *Säuren $C_6H_8O_2$ (*S. 531—532*).

1) ****Sorbinsäure*** $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ (*S. 531*). *B.* Beim Erhitzen von Parasorbinsäure $C_6H_8O_2$ (s. S. 244) mit festem KOH und wenig Wasser oder mit Vitriolöl (HOFMANN, *A.* **110**, 132; DÖBNER, *B.* **27**, 351). Der Aethylester entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Lösung von Parasorbinsäure (D.). — Molekulare Verbrennungswärme: 743,4 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 416). Eine Lösung von Sorbinsäure in CS_2 wird beim Stehen mit Jod nicht verändert (LIEBERMANN, *B.* **26**, 843). Nimmt direct 1 Mol.-Gew. N_2O_3 auf.

Nitrosit $C_6H_8O_2.N_2O_3$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von Sorbinsäure (ANGELI, *G.* **23** II, 126). — Nädelchen. Schmelzp.: 110° (unter Zersetzung).

5) ***α-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*** $C_6H_4O_2Cl_4 = CCl_2:C(CH_3).CCl:CCl.CO_2H$(?). *B.* Aus dem α-Methylpentachlor-3-Keto-R-penten durch Natronlauge (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 172). — Farblose, compacte Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Benzin. Giebt bei der Reduction α-Methylbutylencarbonsäure (s. S. 197). Der Methylester ist ölig.

6) ***β-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*** $C_6H_4O_2Cl_4 = CH_3.CCl:CCl.CCl:CCl.CO_2H$(?). *B.* Aus α-1-Methylpentachlor-2-Keto-R-penten durch NaOH (PRENNTZELL, *A.* **296**, 192). — Dicke, klare Prismen aus Benzin. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzin. Ist beim Kochen mit Wasser beständig. Natriumamalgam reducirt zu β-Methylbutylencarbonsäure (s. S. 196). Die Alkalisalze sind leicht löslich. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine weisse Nadeln aus Alkohol + Aether.

7) ***Cyclopenten(1)-Carbonsäure(1)*** $\begin{matrix} CH_2.CH \\ \vdots \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>C.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 1-Bromcyclopentancarbonsäure-1-Methylester mit Kalilauge (D: 1,2) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 101). Durch Oxydation von Methylal(1)-Cyclopenten(1) mit Ag_2O (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* **31**, 2108). — Ungleichseitig sechseckige Blättchen oder einseitig gefügte Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 120° (B., v. L.); 119—121° (H., P.); leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol; flüchtig mit Wasserdampf. Sublimirt sehr leicht schon von 100° an. — Cu-Salz. Blaue, prismatische Tafeln aus der kalten wässerigen Lösung der Säure mit wenig Cu-Acetat; geht beim Erhitzen in ein weissliches, amorphes Pulver über. — Ag-Salz. Sechsseitige Blättchen (aus heissem Wasser).

2-Bromcyclopenten(1)-Carbonsäure(1) $C_6H_7O_2Br = \begin{matrix} CH_2.CBr \\ \vdots \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>C.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g 1,2-Dibromcyclopentandicarbonsäure(1,2) in die kochende Lösung von 10 g KOH in Alkohol (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 981). — Krystalle (aus

Wasser). Schmelzp.: gegen 130°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

5. *Säuren $C_7H_{10}O_2$ (*S. 532*).

2) ***Benzoleïnsäure** (S. 532) ist = **Tetrahydrobenzoësäure**, s. Bd. II, S. 1129—1130 und Spl. dazu.*

3) ***Dimethyltrichlorbutincarbonsäure*** $C_7H_7O_2Cl_3$ = $C(CH_3)Cl:CCl.C(CH_3):CCl.CO_2H$ (?). *B.* Aus α-Dimethyltetrachlorketo-R-penten durch Alkali (Francke, *A.* **296**, 210). — Rhombische Tafeln aus Benzin. Schmelzp.: 112°. Liefert bei der Reduction Dimethylbutencarbonsäure (s. S. 199).

4) ***Säure*** $C_7H_{10}O_2$ aus ***Carvenolsäure.*** *B.* Entsteht neben flüchtigen, flüssigen Säuren beim Schmelzen der Carvenolsäure mit Kali (Wallach, Ohligmacher, *A.* **305**, 255). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—131°; verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und ist, wenn aus d-Carvenolsäure erhalten, linksdrehend. $[\alpha]_D$: —2,04°. Addirt Brom in Eisessiglösung.

Dibromid $C_7H_{10}O_2Br_2$. Krystalle (aus Eisessig und Ligroïn). Schmelzp.: 150° (Zersetzung) (W., O.).

6. *Säuren $C_8H_{12}O_2$ (*S. 532—533*).

1) ****Diallylessigsäure, 4-Methylsäure-Heptadiën(1,6)*** $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.CO_2H$ (*S. 532*). Beim Behandeln des Aethylesters mit HBr und absolutem Alkohol entsteht ein Product, das beim Kochen mit Zinkstaub und absolutem Alkohol Dipropylessigester und α-Propylvalerolacton liefert (Oberreit, *B.* **29**, 1998).

2) ****Suberencarbonsäure, Cyclohepten(1)-Carbonsäure(1)*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH \\ \vdots \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$ $>C.CO_2H$ (*S. 533*). *Ist wahrscheinlich identisch mit Δ^1-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure (s. Bd. II, S. 1130)*, vgl.: Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2004; Buchner, *B.* **32**, 705; Willstätter, *B.* **32**, 1638. — *B.* Beim Kochen der durch Erhitzen von Oxysuberancarbonsäure mit conc. Salzsäure auf 120—125° erhältlichen Chlorsuberancarbonsäure mit wässeriger Natronlauge oder alkoholischem KOH (Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 401). Neben der gesättigten α-Oxysäure beim Kochen der α Bromcycloheptansäure mit Baryt. Das leicht lösliche Baryum-Salz ist in den Mutterlaugen (Willstätter, *B.* **31**, 2506). — Glänzende Täfelchen aus 15%igem Alkohol. Schmelzp.: 51—53° (B. J.); 49—51° (W.). — Baryum-Salz: leicht löslich in Wasser.

3) ***Suberencarbonsäuren, Cycloheptencarbonsäuren*** *sind ferner:* ***Γ^α-Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure*** (*s. Bd. II, S. 1130*) *und* ***Γ^β-Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure*** (*s. Bd. II, S. 1130*), *vgl.* Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2004.

4) ***Halogenderivate von Cycloheptencarbonsäuren mit unbekannter Stellung der doppelten Bindung.***

Bromcycloheptencarbonsäure $C_8H_{11}O_2Br$ = $C_7H_{10}Br.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Zn-Staub und alkoholischer Salzsäure auf Isophenylessigsäuredihydrobromid unter Kühlung (Buchner, *B.* **31**, 2246). — Krystalle aus 25%igem Alkohol. Schmelzp.: 150—151°. Wird von alkoholischer $KMnO_4$-Lösung sofort oxydirt. Ca- und Ba-Salz sind leicht löslich, Ag-, Hg-, Pb- und Cu-Salz wenig.

Isophenylessigsäuredihydrobromid $C_8H_{10}O_2Br_2$ = $C_7H_9Br_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von α- oder β-Isophenylessigsäure in 8 Thln. bei 0° mit HBr gesättigtem Eisessig (Buchner, *B.* **30**, 636; **31**, 2244; Buchner, Lingg, *B.* **31**, 2248). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 164°. Unbeständig gegen Permanganat; verharzt beim Kochen mit Wasser. Bei der Reduction mit Na-Amalgam in siedender wässeriger Lösung unter Einleiten von CO_2 entsteht eine bromfreie, ölige Säure (wahrscheinlich eine Cycloheptencarbonsäure), deren Amid bei 158—160° schmilzt. Bei weiterer Reduction mit Na und Amylalkohol bildet sich ein Gemisch von Cycloheptancarbonsäure und einer krystallisirten Verbindung $C_8H_{12}O_3$ (Schmelzp.: 125—126°). Bei der Reduction des Dihydrobromids mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure unter Kühlung wird eine Bromcycloheptencarbonsäure (Schmelzp.: 150—151°) erhalten, die von Na und Amylalkohol zu Cycloheptancarbonsäure reducirt wird.

Isophenylessigsäuretetrabromide $C_8H_8O_2Br_4$ = $C_7H_7Br_4.CO_2H$.

a) B. Aus α- oder β-Isophenylessigsäure und Br in Eisessiglösung, in ersterem Falle neben einem isomeren Tetrabromid (Buchner, Lingg, *B.* **31**, 2248). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 194° unter Zersetzung; entfärbt $KMnO_4$ in Sodalösung sofort.

b) (*Wahrscheinlich identisch mit dem Tetrabromid der sogenannten p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Willstätter. Bd. II, S. 1130, Z. 14 v. oben*). *B.* Aus α-Isophenylessigsäure und Br in Eisessig-Lösung, neben der Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzp. 194° (BUCHNER, LINGG, *B.* **31**, 2249). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 176—178° unter Zersetzung; viel leichter löslich, als die isomere Verbindung.

5) ***Säure*** $C_7H_{11}.CO_2H$. *B.* Entsteht neben einer Säure vom Schmelzp. 74—76° beim Eintragen, unter Kühlung, eines Gemenges aus Aceton und Malonsäureester in Natriumäthylat, welches in absolutem Aether suspendirt ist (STOBBE, *B.* **28**, 1123). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 146—148°.

7. * Säuren $C_9H_{14}O_2$ (*S. 533*).

1) * ***Lauronolsäure, Trimethylcyclopenten-Carbonsäure*** $CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2.C(CH_3).CO_2H$ (ringförmig)

(BREDT, *B.* **26**, 3054); $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CO_2H).CH_2\\ C(CH_3)\text{——}CH\end{matrix}$ (TIEMANN, MAHLA, *B.* **28**, 2165);

$(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CH_3)(CO_2H).CH\\ CH_2\text{————}CH\end{matrix}$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 352; PERKIN, *Soc.* **73**, 815) (*S. 533*). — *B.* Beim Erwärmen von 100 g Bromcamphersäureanhydrid mit 300 g Sodalösung von 15% (ASCHAN, *B.* **27**, 3506). Man versetzt mit 12 g Vitriolöl + 50 g Wasser, destillirt im Dampfstrome und extrahirt das Destillat, nach dem Sättigen mit NaCl-Lösung, mehrfach mit Aether. — Entsteht neben wenig Campholacton und dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} bei langsamer Destillation, im CO_2-Strome, von Camphansäure (A.). — Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Nitrocampholacton neben Oxalsäure (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 561). Wird von Natriumamalgam nicht reducirt, von H_2SO_4 bei 30—40° vollständig zersetzt (COLLINSON, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 193).

Bromderivat $C_9H_{13}O_2Br$. *B.* Aus Lauronolsäure und Brom in Chloroform (ASCHAN, Acta soc. scient. fennicae XXI, Nr. 5). — Prismen. Schmelzp.: 186—187°. Riecht campherähnlich.

2) ***Isolauronolsäure, Cis-(Iso)-Campholytsäure*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CH_3):C.CO_2H\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}$

(BLANC, *Bl.* [3] **19**, 353) = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\text{——}C.CO_2H\\ CH(CH_3).CH\end{matrix}$ (PERKIN, *Soc.* **73**, 828). *B.* Man erhitzt Sulfocamphylsäure $C_9H_{16}O_6S$ für sich auf 210—220°, oder besser mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190° (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* **26**, 814). — Beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure mit Aetzkali in gusseisernen Gefässen (PERKIN, *Soc.* **73**, 829). — Der Aethylester entsteht neben Cis-trans-Campholytsäureester bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes des Camphersäure-o-Monoäthylesters (WALKER, *Soc.* **63**, 504). Man fractionirt das ausgeschiedene Oel im Vacuum und erhitzt den Ester mit dem gleichen Volumen HBr (D: 1,7) im Rohre 5 Stunden lang auf 130°. — Aus Cis-trans-Campholytsäure beim kurzen Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 (NOYES, *B.* **28**, 548; WALKER, *Soc.* **67**, 347) oder bei mehrtägigem Stehen mit Schwefelsäure von 50% (NOYES, *Am.* **17**, 428). — Entsteht neben anderen Verbindungen aus Aminolauronsäure und HNO_2 (NOYES, *B.* **28**, 553). — Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromdihydroisolauronolsäuremethylester (PERKIN, *Soc.* **73**, 838). — *Darst.* Durch Eintragen von 25 g $AlCl_3$ in die Lösung von 25 g Camphersäureanhydrid in 100 ccm $CHCl_3$ (BLANC, *Bl.* [3] **15**, 1192; *C. r.* **123**, 749). Man giesst in 750 ccm Eiswasser, übersättigt mit Natron und fällt die vom $CHCl_3$ abgegossene Lösung durch reine HCl. — Monokline Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (BL.); 133,5° (N.); 133—135° (P.). Kp: 247—249° (BL.); Kp_{760}: 250° (P.); Kp: 255—256° (NOYES, *Am.* **18**, 689). — Riecht campherartig. Löslich in 5000 Thln. Wasser bei 25°, in 5880 Thln. Wasser bei 20°, leicht in Alkohol u. s. w., wenig in kaltem Ligroïn. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,0018. Ist optisch inactiv (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 291). — Kräftige Säure. Das Baryumsalz wird durch CO_2 nicht zersetzt. Giebt beim Erhitzen im Rohre auf 300° Trimethcylyclopenten (s. S. 28) und CO_2 (BL., *Bl.* [3] **19**, 292, 700; WALKER, HENDERSON, *Soc.* **69**, 752). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure und H_2SO_4 Dimethylhexanonsäure (BL., *Bl.* [3] **19**, 533). Bei der Oxydation mit verdünntem Permanganat in der Kälte entsteht Isolauronsäure $C_9H_{12}O_3$, in der Wärme eine ölige, in Wasser sehr leicht lösliche Säure vom Kp_{17}: 260°. Bei der Oxydation mit HNO_3 (D: 1,20) in der Wärme bildet sich wenig Oxalsäure und viel αα-Dimethylglutarsäure (BL., *Bl.*

[3] **19**, 281). Giebt bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol Dihydroisolauronolsäure. Bildet beim Kochen mit verdünnten Säuren kein Lacton. Beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 auf 100° entsteht Sulfocamphylsäure (BL., *C. r.* **124**, 1361; PERKIN). Mit rauchender HBr wurde ein Mal ein Hydrobromid (Schmelzp.: 127—130°) erhalten. Liefert mit Brom + $CHCl_3$ Campholytsäuredibromid (s. S. 202). Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf ihr Chlorid entsteht ein dem Campher isomeres Keton $C_{10}H_{16}O$ (BL., *C. r.* **124**, 624).

Salze (BL., *C. r.* **124**, 468). $NH_4.C_9H_{13}O_2$. Farblose Krystalle, unlöslich in Aether, leicht in Wasser. — $K.C_9H_{13}O_2 + H_2O$ (bei 140°). Leicht löslich in Wasser. — $Mg(C_9H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser. — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_{13}O_2)_2$ + (?)H_2O. Scheidet sich aus heissen conc. wässerigen Lösungen wasserfrei aus (N.). — $Zn(C_9H_{13}O_2)_2$. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. — $Cd(C_9H_{13}O_2)_2$. Unlöslich in Wasser, leicht in Aether. — $Mn(C_9H_{13}O_2)_2$. Weisses Pulver. Löslich in Aether mit rother Farbe, wenig löslich in Wasser. — $Fe(C_9H_{13}O_2)_3$. Rothe Krystalle. Löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $Co(C_9H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. Rosa Schuppen, welche durch Wasserverlust violett werden. Löslich in Aether und Chloroform. — $Ni(C_9H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. Hexagonale Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser, Aether, Chloroform. — $Cu(C_9H_{13}O_2)_2$. Blaue Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform. — $Ag(C_9H_{13}O_2)$. Weisses Pulver. Unlöslich in Alkohol, Aether, Wasser.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Kp: 203—204° (BLANC). Kp: 204° bis 204,5°. $D^{15}{}_{15}$: 0,9747. n_D: 1,46970; schwach rechtsdrehend; magnetisches Molekulardrehungsvermögen: 11,312 (PERKIN, *Soc.* **73**, 833).

Aethylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 214° (BL.) Kp 216°. $D^{15}{}_{15}$: 0,9560. n_D: 1,46624. Dreht +10′12″ in einem Rohr von 10,2 cm. Magnetische Moleculardrehung: 12,405 (PERKIN, *Soc.* **73**, 833). Kp_{15}: 135—140°. $D^{18}{}_4$: 1,019. $[\alpha]_D$: +30,6° bei 10° (WALKER).

Propylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_9H_{13}O_2.C_3H_7$. Flüssig. Kp: 232—235° (BL.).

Isobutylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_9H_{13}O_2.C_4H_9$. Flüssig. Kp: 241—243° (BL.).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_8H_{13}.COCl$. Flüssig. Kp: 212—214° (unter starker Zersetzung). Kp_{30}: 100—102° (unzersetzt) (BL.).

Anhydrid $C_{18}H_{26}O_3 = (C_9H_{13}O)_2O$. *B.* Durch längeres Kochen von Isolauronolsäure mit Essigsäureanhydrid (BLANC, *C. r.* **124**, 469). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{13}: 210° bis 215°. Geht beim Destilliren unter weniger vermindertem Druck in eine krystallinische Verbindung, Schmelzp.: 135—136°, über.

Verbindung $C_8H_{13}.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$? *B.* Beim Erhitzen von Isolauronolylchlorid mit Natriummalonsäureester (B., *C. r.* **124**, 1362). — Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 185—190°. — K-Salz: leicht zersetzlich unter Bildung von Kaliumisolauronolat: beim Kochen mit Alkohol entsteht Isolauronolsäureäthylester.

3) ***Cis-trans-Campholytsäure.*** *B.* Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Camphersäure-o-Monoäthylesters (WALKER, *Soc.* **63**, 498). — Flüssig. Kp: 240—242°. $D^{15}{}_4$: 1,017. $[\alpha]_D$: —5°. Elektrische Leitfähigkeit K = 0,00093. Geht beim Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 in Isolauronolsäure über. Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure (+ Ligroïn) Bromdihydrocampholytsäure $C_9H_{15}BrO_2$ (s. S. 202). — $Zn.\bar{A}_2$. Niederschlag. Leicht löslich in Aether (NOYES).

Aethylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 212—213°. $D^{15}{}_4$: 0,962. $[\alpha]_D$: 5,04° (WALKER).

4) ***Allocampholytsäure, γ-Lauronolsäure*** (vgl. NOYES, *Am.* **22**, 4 Anm.). *B.* Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes von Camphersäure-allo-Monoäthylester (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **67**, 340). Beim Behandeln von Dihydroaminocampholytsäure mit HNO_2 (NOYES, *Am.* **16**, 505). — Flüssig. Kp: 233—235°. $D^{18}{}_4$: 0,993. $[\alpha]_D$: 57,4°. Mischbar mit Alkohol und Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 35% auf 100° entsteht Campholacton. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 204°. $D^{16}{}_4$: 0,951. $[\alpha]_D$: 39,1° (W., H.).

5) ***Dihydro-β-Camphylsäure.***

Chlordihydro-β-Camphylsäure $C_9H_{13}O_2Cl = C_8H_{12}Cl.CO_2H$. *B.* Aus Sulfocamphylsäurechlorid beim Erhitzen unter Abspaltung von SO_2 (PERKIN, *Soc.* **73**, 824). — Farblose Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 105—106°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und heissem Petroleumäther, fast unlöslich in Wasser.

Bromdihydro-β-Camphylsäure $C_9H_{13}O_2Br = C_8H_{12}Br.CO_2H$. *B.* Aus Sulfocamphylbromid beim Erhitzen (P., *Soc.* **73**, 827). — Schmelzp: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther.

6) ***ψ-Lauronolsäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2 \\ CH_3.C \quad CH\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$ (?). *B.* Den Methylester erhält man durch Behandlung des Bromdihydro-ψ-Lauronolsäuremethylesters (S. 203) mit Diäthylanilin (Lees, Perkin, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Oel. Kp_{20}: 147—149°. Schwach linksdrehend. Geht bei Einwirkung 33%iger Schwefelsäure in ψ-Campholacton über.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{13}O_2.CH_3$. Kp_{751}: 212—213° (L., P.).

7) ***Camphoceensäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH(CO_2H) \\ CH_3.C:CH\end{matrix}\!\!>\!CH_2$? *B.* Bei langandauernder Verseifung ihres Nitrils, welches aus Camphenylonoxim durch Wasserabspaltung entsteht, mit alkoholischem KOH (Jagelki, *B.* **32**, 1506). — Grauweisse Masse. Schmelzp.: 54°. Kp_{14}: 145°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf. Entfärbt sofort Brom und $KMnO_4$. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Dihydroxycamphoceansäure $C_9H_{16}O_4$. — $C_9H_{13}O_2Na + 1^1/_2H_2O$. Nädelchen. — $(C_9H_{13}O_2)_2Ca$. — $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$. Grünes Pulver. Löslich in Chloroform. — $C_9H_{13}O_2Ag$.

8) ***Tanacetogensäure*** $C_9H_{14}O_2$ *s. Bd. II, S. 1131 und Spl. dazu.*

8. *Säuren $C_{10}H_{16}O_2$ (*S. 533—534*).

2) ****Campholensäuren, Oxycampher*** (*S. 533*). Sie werden durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure quantitativ, durch alkalische Agentien äusserst langsam in Dihydrocampholenlacton (s. S. 250) umgewandelt (Tiemann, *B.* **30**, 405).

a) **α-Campholensäure*** (*S. 533*) $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH.CH_2.CO_2H \\ | \quad >CH_2 \\ (CH_3)C:CH\end{matrix}$ (Bredt, *B.* **26**, 3055); $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH(CH_3) \\ CH_2.CH\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.CO_2H$ (Blanc, *Bl.* [3] **19**. 357); $\begin{matrix}(CH_3)_2C.C(:CH_2) \\ CH_2.CH_2.CH.CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (Bouveault, *Bl.* [3] **19**, 565). *Darst.* Durch rasches Verseifen von α-Campholensäureamid mit alkoholischem Kali (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 842; Tiemann, *B.* **28**, 2169). Entsteht neben Oxydihydrocampholensäure bei mehrtägigem Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali (T.). Man erhitzt die freien Säuren einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Oxydihydrocampholensäure in Dihydrocampholenlacton übergeht, löst den Rückstand in Aether und leitet trockenes Ammoniak ein. Dabei scheidet sich das NH_3-Salz der α-Campholensäure aus, während Dihydrocampholenlacton gelöst bleibt. — Flüssig. Kp: 256°. Kp_{10}: 142—144° (T.). Kp_{15}: 157° (B.). D^0: 1,0092. n_D: 1,4690. Rechtsdrehend. Beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht der Ester der β-Säure. Zerfällt beim Kochen mit wenig Natrium viel langsamer in CO_2 und Campholen, als die β-Säure. Wandelt sich beim Erhitzen mit concentrirten Säuren in Dihydrocampholenlacton um. Beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht Nitrodihydrocampholenlacton. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in Campholen C_9H_{16} (S. 28) und CO_2. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht zunächst Isooxycamphersäure $C_{10}H_{16}O_5$, dann Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und zuletzt CO_2 und Essigsäure. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen α-Anti-Dioxydihydrocampholensäure $C_{10}H_{18}O_4$, l-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ und dann Camphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure (Tiemann, *B.* **29**, 2023). Beim Glühen des Calciumsalzes entsteht Campholen C_9H_{16} (Goldschmidt, *B.* **20**, 484). Nimmt direct 1 Mol.-Gew. Brom auf. — Das Ammoniumsalz schmilzt bei 126° (Tiemann, *B.* **30**, 246).

Aethylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}O_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-campholensaurem Natrium mit überschüssigen C_2H_5J (T., *B.* **29**, 3013; vgl. Béhal). Bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von α-Campholensäure (T.). — Oel. Kp. 222—224°.

b) ***β-Campholensäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C—CH.CH_2.CO_2H \\ CH_3.CH.CH\end{matrix}\!\!>\!CH$ (Tiemann, *B.* **30**, 262); $\begin{matrix}(CH_3)_2C.C(CH_3):C.CH_2.CO_2H \\ CH_2——CH_2\end{matrix}$ (Blanc, *Bl.* [3] **19**, 357; Bouveault, *Bl.* [3] **19**, 565); $\begin{matrix}CO_2H.C—CH_2.C(CH_3)_2 \\ CH:CH.CH.CH_3\end{matrix}$ (Wagner, Slawinski, *B.* **32**, 2082 Anm.). *B.* Das Amid entsteht beim Erwärmen von Isoaminocampher (Schmelzp.: 39°) mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (Tiemann, *B.* **28**, 1083). Beim Verseifen des Amids oder Nitrils (s. d.) der Säure

durch alkoholisches Kali (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 842; Tiemann, *B.* **28**, 2169; **30**, 246). Beim Erhitzen von Syn-Oxydihydrocampholensäure (s. S. 250) mit verdünnten Säuren (T., *B.* **30**, 409). — Krystalle. Inactiv. Schmelzp.: 52°. Kp: 245° (T.). Schmelzp.: 53,5°. Kp: 247—248° (B.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Molekulare Verbrennungswärme: 1362,4 Cal. bei constantem Volum (Berthelot, Rivals, *A. ch.* [7] **7**, 40). Neutralisationswärme: 13,2 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [7] **7**, 751). — Geht beim Erhitzen mit conc. Säuren in Dihydrocampholenlacton über. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht zunächst das Anhydrid der α-Syn-Dioxydihydrocampholensäure. Bei der Oxydation durch verdünnte Chamäleonlösung entstehen β-Dioxydihydrocampholensäure, Campholonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ und die sehr zersetzliche 3,4,4-Trimethyl-Heptanol(2)-disäure $CO_2H.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CH(OH).CO_2H$ (T., *B.* **30**, 249). Beim Kochen mit HNO_3 (D: 1,27) entstehen Isocamphoronsäure, a-Dimethylglutarsäure, a-Dimethylbernsteinsäure, Essigsäure und Isobuttersäure. Absorbirt 1½ Mol.-Gew. NO_2 unter Bildung von Nitrocampholenolid (s. S. 251); leitet man nur 1 Mol.-Gew. NO_2 ein, kocht dann mit $KHCO_3$, so entsteht Nitrosocampholenolid $C_{10}H_{15}NO_3$ (s. u.). Beim Kochen mit Natrium entsteht Campholen C_9H_{16}. Absorbirt, in Ligroïn gelöst, 1 Mol.-Gew. HJ; das Hydrojodid wird von Wasser in HJ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_3$ zerlegt. Brom erzeugt das Bromdihydrocampholenlacton (S. 250). — Ammoniumsalz. Schmelzp.: 130°. — $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}O_2.C_2H_5$. Kp: 221°. D⁰: 0,9491 (Béhal). Kp: 222° bis 225° (Tiemann).

Nitrosocampholenolid $C_{10}H_{15}O_3N$. a) ***Cöruleoderivat.*** *B.* Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. NO_2 in β-Campholensäure und Kochen des Productes mit einer conc. Lösung von $KHCO_3$ (Béhal, Blaise, *Bl.* [3] **15**, 26). — Dünne blaue Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 134,5°. Indifferent. Wandelt sich in Alkohol gelöst am Licht in das Leukoderivat um. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

b) ***Leukoderivat.*** Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung des Cöruleoderivates in diffusem Licht (B., B.). — Farbloses Pulver. Unlöslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol u. s. w. Geht in der Hitze in das Cöruleoderivat über.

*Nitrocampholensäure $C_{10}H_{15}O_4N$ (*S. 534*) *und* *Amidocampholensäure $C_{10}H_{17}O_2N$ (*S. 534*) *sind Derivate des Oxydihydrocampholensäure-Lactons. Siehe daher Spl., S. 251.*

4) ****Fencholensäure*** (*S. 534*). Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene *Fencholensäure von Wallach* ist ein Gemisch zweier Säuren (α und β) (s. u.), da beim Kochen von Fenchonoxim mit verdünnter H_2SO_4 α- und β-Fencholennitril entstehen (Cockburn, *Soc.* **75**. 501). Aus der Wallach'schen Säure wurde mit Salzsäure und Methylalkohol Hydrochlorfencholensäuremethylester $C_{11}H_{19}O_2Cl$, mit Kaliumhypobromit ein Bromlacton $C_{10}H_{15}O_2Br$ (Schmelzp.: 56°) dargestellt (Wallach, *A.* **300**, 312).

a) ***α-Säure.*** *Darst.* Das Amid vom Schmelzp.: 113—114° (durch Hydrolyse des rohen Nitrils aus Fenchonoxim) wird verseift, wozu 14-tägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge nötig ist (Cockburn, *Soc.* **75**, 506). — Dickes, farbloses Oel. Kp: 254—256°. Kp_{12}: 136—138°. D^{16}: 1,0069. $[\alpha]_D$: +30,73°. Bildet mit HBr ein Additionsproduct vom Schmelzp.: 96—100°. — $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + 4H_2O$. Krystallinisch.

b) ***β-Säure.*** *Darst.* Das rohe Nitril (aus Fenchonoxim) wird mit alkoholischer Kalilauge 2½ Tage gekocht; es ist dann nur das β-Fencholennitril zur Säure verseift, während das α-Nitril in α-Fencholensäureamid verwandelt ist (Cockburn, *Soc.* **75**, 503). — Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 72—73°. Kp_{12}: 140,5—141,5°. Kp_{760}: 259—260°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Eisessig. $[\alpha]_D$: +19,64° in alkoholischer Lösung. Addirt nicht HBr. — $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba + 7H_2O$. Platten. — $(C_{10}H_{15}O_2)_2Cu$. Grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Additionsproduct $C_{10}H_{17}O_2Br$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von β-Fencholensäure in Petroleumäther mit Brom (Cockburn, *Soc.* **75**, 506). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 80—81°. Unlöslich in NaOH.

Fencholensäuremethylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}O_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Natriummethylatlösung auf Hydrochlorfencholensäuremethylester (Wallach, *A.* **300**, 307). — Geraniumartig riechendes Oel. Kp_{13}: 97—98°.

5) ****Geraniumsäure, 2,6-Dimethyloktadiën(2,6)-Säure(8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CO_2H$ (*S. 534*). *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. d.) mit alkoholischem Kali (Barbier, *Bl.* [3] **9**, 804; Tiemann, Semmler, *B.* **26**, 2718). Aus Oxydihydrogeraniumsäure beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Barbier, Bouveault, *C. r.* **122**, 393). Entsteht in kleiner Menge bei Oxydation von Linalool mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung (B.). — Oel. Kp_{18}: 157,5—159,5°. D^{19}: 0,964. n_D: 1,48362 (Tiemann, *B.* **31**, 827). — Zerfällt bei der Destillation an der Luft in 2,6-Dimethylheptadiën(2,6) (s. S. 29)

und CO_2. Wandelt sich beim Eintragen in unter 0° abgekühlte 70%ige Schwefelsäure in Isogeraniumsäure (s. u.) um (T., S.; HAARMANN, REIMER, D.R.P. 75 062, *Frdl.* **III**, 891). Geht bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol in Citronellsäure (S. 204—205) über (TIEMANN, *B.* **31**, 2899). — Ba.$\bar{A}_2$.

Aethylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}O_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Oxydihydrogeraniumsäureäthylesters mit Eisessig und wenig $ZnCl_2$ (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 393). — Flüssig. Kp_7: 110—120°.

6) ***Isogeraniumsäure, 1, 3, 3 - Trimethylcyclohexen (1) - Carbonsäure (2)*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CO_2H):C(CH_3)\\CH_2 \quad - \quad CH_2\end{matrix}>CH_2$ (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **31**, 881). *B.* Beim Schütteln von Geraniumsäure mit Schwefelsäure von 65—70% (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2725; D.R.P. 75 062, *Frdl.* **III**, 891). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106° (TIEMANN, *B.* **31**, 828). Kp_{11}: 138°. Siedet auch an der Luft unzersetzt. Schwer löslich in heissem Wasser. $KMnO_4$ erzeugt Dihydroxydihydroisogeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Wird durch Permanganat in der Kälte und dann durch Chromsäuregemisch in der Wärme zu Isogeronsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ oxydirt (Constitutionsbeweis). Durch stärkere Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht neben Oxalsäure $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure (Schmelzp.: 85°) und a-Dimethylbernsteinsäure (Schmelzp.: 140—141°) (T., SCH.). — $Ag.C_{10}H_{15}O_2$.

7) ***Camphorensäure und Campholid.***

Camphorensäure. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 500 g Natriumamalgam (mit 4% Natrium) in ein kochendes Gemisch aus 50 g Bromcamphorensäure (s. u.) und 200 ccm Wasser (FORSTER, *Soc.* **69**, 52). Man fällt durch verdünnte H_2SO_4. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Sublimirbar. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 1,184 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: 179,4°. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Campholid (s. u.). Brom erzeugt β-Mono- und viel Dibromcampholid. — Na.$\bar{A}$. Seideglänzende Nadeln. Aeusserst löslich in Wasser.

Methylester. Oel. Kp: 215° (F.).

Anhydrid $C_{20}H_{30}O_3$. *B.* Man vermischt 5 g Camphorensäure mit 7,5 g PCl_5 und giesst die erhaltene Flüssigkeit auf gepulvertes Ammoniumcarbonat (FORSTER, *Soc.* **69**, 53). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Bromcamphorensäure $C_{10}H_{15}O_2Br$, $= \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———}CBr:CH\\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2.CH_2\end{matrix}$ (?). *B.* Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub und conc. NH_3 in ein heiss gehaltenes Gemisch aus 50 g Dibromcampholid (s. S. 216) und 100 ccm Alkohol (FORSTER, *Soc.* **69**, 46). Sobald die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird, verdünnt man die abgegossene Lösung mit Wasser und fällt durch verdünnte H_2SO_4. — Bei der Einwirkung von Silber-Nitrat, -Acetat oder -Oxyd auf α-Dibromcampher (LAPWORTH, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Für die Lösung von 1,006 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: 144,1°; für die Lösung von 0,785 g in 25 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$: 161,3°. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Durch alkalische Chamäleonlösung entsteht eine Säure $C_{10}H_{16}O_6$. Löst sich in Vitriolöl, dabei in das isomere α-Bromcampholid übergehend. Wird von Natriumamalgam in Camphorensäure umgewandelt. — $Ba(C_{10}H_{14}O_2Br)_2 + 2H_2O$. Glänzende Tafeln und Warzen. — Zn.$\bar{A}_2$ + $C_{10}H_{15}O_2Br$. Nädelchen (aus Aceton). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag. Glänzende Nadeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{11}H_{17}O_2Br = C_{10}H_{14}BrO_2.CH_3$. Flüssig. Kp: 255° (F.).

Campholid $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Camphorensäure $C_{10}H_{16}O_2$ in 5 Thln. Vitriolöl (FORSTER, *Soc.* **69**, 56). Man fällt durch Wasser. — Campherartig riechende Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 176—177°. Aeusserst flüchtig, sublimirt leicht in Farrenkraut ähnlichen Gebilden. Für die Lösung von 1,001 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: 27,4°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Säure $C_{10}H_{18}O_3$. *B.* Beim Behandeln von Campholid (s. o.) mit alkoholischem Kali (FORSTER, *Soc.* **69**, 57). — Glänzende Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 179° (unter Gasentwickelung). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $Ba(C_{10}H_{17}O_3)_2$. Schuppen.

Bromcampholid $C_{10}H_{15}O_2Br$. α-Derivat. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Bromcamphorensäure in 5 Thle. Vitriolöl (FORSTER, *Soc.* **69**, 50). Man fällt durch viel Wasser. — Glänzende Tafeln oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Für die Lösung von

0,955 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: 10,9°. Unlöslich in kalten Alkalien. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$.

β-Derivat. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Camphorensäure in $CHCl_3$ (FORSTER, *Soc.* **69**, 54). — Durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 62°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aeusserst löslich in Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 1,018 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: + 3,5° und für die Lösung von 0,881 g in 25 ccm Benzol: — 21,2°. Wird von Zinkstaub und alkoholischem NH_3 in Camphorensäure zurückverwandelt.

Dibromcampholid $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ = $(CH_3)_2C$—$CBr.CHBr$ / O / CO / $CH_3.C$—$CH_2.CH_2$ (?) (LAPWORTH, *P. Ch. S.* Nr. 212). *B.* Beim Uebergiessen von 100 g α-Dibromcampher mit 200 ccm höchst conc. HNO_3 (FORSTER, *Soc.* **69**, 41). Man fällt nach beendeter Reaction mit viel Wasser, wäscht das gefällte Oel mit Wasser und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um. — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Rhombische Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 152°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Für die Lösung von 1,027 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: + 64,5°. Wird von Benzoylchlorid und Phenylhydrazin nicht angegriffen. Beim Kochen mit Aetznatron entsteht zunächst das Anhydrid einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$ und dann diese Säure selbst. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dibromcampholid mit Zinkstaub und NH_3 entsteht Bromcamphorensäure $C_{10}H_{15}O_2Br$.

8) ***Pulegensäure.*** a) α-Säure $CH_2.C(CH_3).CH_2.CO_2H$: $CH_2.C:C(CH_3)_2$. B. Man tröpfelt allmählich Pulegondibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ (dargestellt aus 90 g Pulegon, gelöst in Eisessig, und 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung) in die Lösung von 45 g Natrium in 500 ccm Holzgeist ein und kocht 4 Stunden lang (WALLACH, *A.* **289**, 350). — Flüssig. Kp_{13}: 150—155° (fast unzersetzt). D^{19}: 1,007. n_D^{19}: 1,48071. Mit HCl + Holzgeist entsteht Hydrochlorpulegensäure-Methylester. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16}. Bei der Oxydation entstehen Aceton, ein Anhydrid $C_{10}H_{16}O_3$ u. A. — $Ag.C_{10}H_{15}O_2$. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}O_2.CH_3$. Kp_{10}: 89—90° (WALLACH, *A.* **300**, 260).

b) β-Säure. *B.* Beim Kochen von Hydrochlorpulegensäuremethylester mit alkoholischem KOH neben dem schwer verseifbaren Pulegensäuremethylester und einer Oxysäure (WALLACH, *A.* **300**, 261). — Kp_{15}: 145—147°. Kp: 256—260°. D^{21}: 0,9955. n_D^{21}: 1,47517.

9. * Säuren $C_{11}H_{18}O_2$ (*S. 534*).

1. * ***Undekolsäure*** $CH_3.C:C.[CH_2]_7.CO_2H$ (*S. 534*). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von roher Bromundekylensäure (dargestellt aus Undekylensäuredibromid und alkoholischem Kali) mit alkoholischem Kali auf 180° (KRAFFT, *B.* **29**, 2233). Beim Erhitzen von Dehydroundekylensäure (s. u. Nr. 2) mit alkoholischer Kalilauge (oder conc. wässeriger) auf 180° (KR.). — *Darst.* Durch 10stdg. Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Undekylensäuredibromid mit 8 Thln. höchst conc. wässeriger Kalilauge (WELANDER, *B.* **28**, 1448). — Kp_{15}: 177°. Molekulare Verbrennungswärme: 1538,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 416). Mit Vitriolöl entsteht Undekanonsäure $C_{11}H_{20}O_3$.

Aethylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{11}H_{17}O_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{49}: 197° (WELANDER).

S. 534, Z. 25 v. u. statt: „B. 202" lies: „A., 202".

3) ***Dehydroundekylensäure*** $CH:C.(CH_2)_8.CO_2H$. *B.* Durch Destilliren von, bei 100° getrocknetem, bromundekylensaurem Kalium bei 12 mm und 250° (KRAFFT, *B.* **29**, 2234). — Entsteht neben Bromundekylensäure bei 12-stdg. gelindem Erwärmen und dann 12-stdg. Kochen von 1 Thl. Undekylensäuredibromid mit 1 Thl. KOH, gelöst in 6 Thln. Alkohol (KR.). Man trennt die Säuren durch Destillation im Vacuum. — Grosse Blätter. Schmelzp.: 42,7—42,9°. Kp_{15}: 175°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Sebacinsäure. Wandelt sich mit conc. Kalilauge bei 180° in Undekolsäure (s. o.) um.

Aethylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{11}H_{17}O_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J bei 110° (KRAFFT, *B.* **29**, 2237). — Oel. Kp_{15}: 145°. — $Ag.C_{13}H_{21}O_2 + AgNO_3$ (über H_2SO_4). Glänzende Blättchen.

12. * Palmitolsäure (*S. 534*) $C_{16}H_{28}O_2 = CH_3.(CH_2)_7.C:C.(CH_2)_5.CO_2H$ (BODENSTEIN, *B.* **27**, 3402). Schmelzp.: 47°. Kp_{15}: 240° (i. D.) (B.). — Mit Vitriolöl entsteht Ketopalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_3$ (S. 251).

14. * Säuren $C_{18}H_{32}O_2$ (*S. 535—536*).

1) * ***Stearolsäure*** $C_8H_{17}.C:C.(CH_2)_7.CO_2H$ (*S. 535*). *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen nahezu bis zum Sieden von 12-Chlor-9-Ketostearinsäure (S. 252) gelöst in Eisessig, mit Zinkstaub (+ wenig HCl) (BEHREND, *B.* **28**, 2249). — Molekulare Verbrennungswärme: 2628,9 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 416). Beim {Schmelzen mit Kali} entstehen Essigsäure, Hypogäasäure und dann Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ {(MARASSE, *B.* **2**, 359;} BODENSTEIN, *B.* **27**, 3398). Vitriolöl erzeugt Ketostearinsäure $C_{18}H_{34}O_3$.

2 u. 3) ***Linolsäure (Hanfölsäure, Leinölsäure)*** (*S. 535*).

*Tetrabromid $C_{10}H_{32}O_2Br_4$ (*S. 535*). Schmelzp.: 113,4° (HEHNER, MITCHELL, *C.* **1899** I, 382). Löslichkeit in Petroläther: FARNSTEINER, *C.* **1899** I, 547.

4) * ***Säure*** $C_{18}H_{32}O_2$ (*S. 536*) von KRAFFT (*B.* **21**, 2732). *B.* Dieselbe (?) Säure entsteht bei der Destillation im Vacuum von Ricinelaïdinsäure (MANGOLD, *M.* **15**, 309). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53—54°. Leicht löslich in Aether, wenig in Alkohol. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Niederschlag.

Tetrabromid $C_{18}H_{32}O_2Br_4$. Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—81° (MANGOLD).

14a. Eikosinsäure $C_{20}H_{36}O_2$.

B. Beim Erhitzen des Bromadditionsproduktes der Eikosensäure mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf 175° (BODENSTEIN, *B.* **27**, 3404). — Schmelzp.: 69°. Kp_{15}: 270°.

15. * Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2 = C_8H_{17}.C:C.(CH_2)_{11}.CO_2H$ (*S. 536*).

— Beim Erhitzen mit Kali auf 260° entsteht Eikosensäure $C_{20}H_{38}O_2$ und dann Stearinsäure (BODENSTEIN, *B.* **27**, 3403). Beim Stehen mit Vitriolöl wird Ketobehensäure $C_{22}H_{42}O_3$ gebildet (BARUCH, *B.* **27**, 176). {Giebt mit rauchender HNO_3 Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure $C_{13}H_{24}O_4$,} Pelargonsäure, Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und CO_2 (GROSSMANN, *B.* **26**, 641).

D. * Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$ (*S. 536—537*).

2. * Säuren $C_8H_{10}O_2$ (*S. 536*).

2) ***Hydrotropilidencarbonsäure, Cycloheptadiëncarbonsäure*** $C_7H_9.CO_2H$ (vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1546). *B.* Beim Einkochen von 0,5 g Methylhydroecgonindiäthylester-Jodmethylat mit 0,5 g Wasser und 1 g Natronlauge (1:1) (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 719). $(CH_3)_2N.C_7H_{10}.CO_2.C_2H_5.CH_3J + H_2O = C_8H_{10}O_2 + N(CH_3)_3 + C_2H_5OH + HJ$. — Lange, glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 74—75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Nimmt leicht 4 Atome Brom auf. Wird durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in Cycloheptancarbonsäure übergeführt (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2503). — Ag.Ā. Lange, glänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

3) ***Isophenylessigsäuremonohydrobromid (Bromcycloheptadiëncarbonsäure)*** $C_8H_9O_2Br = C_7H_8Br.CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Isophenylessigsäure in 4 Thln. bei 0° mit HBr gesättigtem Eisessig (BUCHNER, *B.* **30**, 636). — Krystalle aus Aether + Ligroïn. Schmelzp: 127°. Die Lösung in überschüssiger Soda entfärbt $KMnO_4$ sofort.

3. * Säuren $C_9H_{12}O_2$ (*S. 536—537*).

1) * ***β-Camphylsäure*** (*S. 536 Z. 5 v. u.*). *B.* Entsteht neben der α-Camphylsäure beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure mit Kali. Durch Digestion der Chlordihydro-β-Camphylsäure (S. 212) mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* **73**, 826). — Schmelzp.: 103—105°. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes verliert bei 80° kein NH_3. (Trennung von der isomeren Säure.)

S. 536 Z. 5 v. u. statt: „sulphocamphersaurem" lies: „sulfocamphylsaurem".

2) ***α-Camphylsäure*** (= * *Verbindung* $C_9H_{12}O_2$, *S. 537, Z. 6 v. o.*). *B.* Beim Schmelzen von sulfocamphylsaurem Kalium (mit 2 Thln.) Aetzkali (KACHLER, *A.* **169**, 183). — Monokline (ZEPHAROVICH, *J.* **1877**, 641) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Brom erzeugt eine bei 178° schmelzende Säure $C_9H_{11}O_2Br_3$ (PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 147, 24). Reagirt nicht mit Acetylchlorid.

4. * Säuren $C_{10}H_{14}O_2$ (*S. 537*).

2) ***Dehydrocamphenylsäure.*** *B.* Aus Camphenylsäure beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 (MAJEWSKI, WAGNER, *Ж.* **29**, 124; *C.* **1897** I, 1056). — Rhomboëdrische Tafeln aus Aether und Benzol. Schmelzp.: 147,5—148°. Löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Entfärbt $KMnO_4$ selbst bei längerem Stehen nicht.

Eine mit der vorstehenden Dehydrocamphenylsäure wahrscheinlich identische Verbindung entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Producten bei der Oxydation des Camphens mit verdünnter HNO_3 (JAGELKI, *B.* **32**, 1498). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Kp_{12}: 145°. Unlöslich in Wasser, flüchtig mit Wasserdampf. Ungesättigt.

4a. Anhydrofenchocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$. *B.* Durch Destillation von Fenchocarbonsäure (WALLACH, *A.* **300**, 298). — Schmelzp.: 173—174° (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 175° (aus Aceton). Mit Wasserdampf flüchtig. Kp: 275—277°. $(C_{11}H_{15}O_2)_2Pb$. Unlöslich in Aether. — $C_{11}H_{15}O_2Ag$.

4b. Citrylidenessigsäure, 2,6-Dimethyl-Dekatrien(2,6,8)-Säure(10) $C_{12}H_{18}O_2$ $= (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:CH.CO_2H$. Aethylester $C_{14}H_{22}O_2 = C_{12}H_{17}O_2.C_2H_5$. *B.* Citral wird mit Malonsäuremonoäthylester und Pyridin auf 95—100° erhitzt (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 416). — Pseudojononartig riechendes Oel. Kp_{24}: 160—162°.

6. * Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ (*S. 537*).

*Säure $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ (Linolensäurehexabromid) (*S. 537*). Schmelzp.: 180—181° (HEHNER, MITCHELL, *C.* **1899** I, 382). Die aus dem Hexabromid durch Zn und HCl erhaltene Linolensäure regenerirt nur 46—50% Hexabromid.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Säuren $C_8H_8O_2$.

Cycloheptatriëncarbonsäuren *sind die* p-Methylendihydrobenzoësäuren *und* Isophenylessigsäuren, *vgl. Bd. II S. 1355—1356 und Spl. dazu!*

X. *Säuren mit drei Atomen Sauerstoff (*S. 537—629*).

A. *Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 537—580*).

β-Oxysäuren entstehen in kleiner Menge beim Kochen von *βγ*-ungesättigten Säuren $R.CH:CH.CH_2.COOH$ mit Natronlauge von 10% (FITTIG, *A.* **283**, 58).

Anhydride der γ-Oxysäuren entstehen beim Behandeln der Anhydride der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1192).

Zur Darstellung von *α-Alkyloxysäureestern* aus Natriumalkylaten und *α*-Bromfettsäureestern vgl.: BISCHOFF, *B.* **32**, 1955.

Bei der *Elektrolyse* conc. wässeriger Lösungen der *α*-Oxysäuren entstehen Aldehyde oder Ketone, bei stärkerer Verdünnung tritt weiterer Zerfall der Moleküle bis zu CO ein (MILLER, HOFER, *B.* **27**, 463; WALKER, *Soc.* **69**, 1279).

Die *β*-Oxysäuren *destilliren* zum grössten Theile unzersetzt. Ein kleiner Theil derselben zerfällt dabei in eine *αβ*-ungesättigte Säure: $R.CH:CH.COOH$ und ein noch kleinerer in eine *βγ*-Säure: $R.CH:CH.CH_2.COOH$ (FITTIG, *A.* **283**, 60). — Durch *Kochen mit Natronlauge* von 10% entstehen aus den *β*-Oxysäuren die ungesättigten *αβ*- und *βγ*-Säuren etwa in gleicher Menge.

Bei der *Einwirkung von Halogenalkylen* auf Silbersalze von Oxysäuren entstehen nicht nur die Ester der Oxysäuren, sondern auch die Ester der Alkoxysäuren. Letztere werden auch durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Ester der Oxysäuren in Gegenwart von Silberoxyd erhalten (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 153).

1. * Kohlensäure $CH_2O_3 = CO(OH)_2$ (*S. 541—546*). Aus CO_2 und H_2O entsteht durch dunkle elektrische Entladung Ameisensäure (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 136): $CO_2 + H_2O = H.CO_2H + O$. Auf gleiche Weise entsteht aus CO_2 und CH_4 Acetaldehyd.

*__Monomethylester__ $C_2H_4O_3$ = HO.CO.OCH$_3$ (*S. 541*). *B.* Aus flüss. CO_2 und absolutem Methylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). — Bildet bei —79° eine gallertartige Masse, die bei —57° bis —60° schmilzt. — Mg.$C_4H_6O_6$ = Mg(O.CO.O.CH$_3$)$_2$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in die methylalkoholische Lösung von Magnesiummethylat (SZARVASY, *B.* **30**, 1836). Weisses, amorphes Pulver. Leicht löslich in Methylalkohol. Giebt mit Wasser Magnesiumhydrocarbonat und Methylalkohol. Wird von SO_2 in methylschwefligsaures Mg übergeführt.

*__Dimethylester__ $C_3H_6O_3$ = $CO_3(CH_3)_2$ (*S. 541*). Kp: 89,70°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586.

*__Monoäthylester__ $C_3H_6O_3$ = HO.CO.OC$_2$H$_5$ (*S. 542*). *B.* Aus flüssiger CO_2 und absolutem Aethylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). — Erstarrt bei —63° bis —67°; schmilzt bei —61° bis —57°.

*__Diäthylester__ $C_5H_{10}O_3$ = $CO_3(C_2H_5)_2$ (*S. 542*). *B.* Als Nebenproduct der Einwirkung von Dibrommalonsäureester auf Natriumäthylat (CURTISS, *Am.* **19**, 697). — Kp: 127° bis 129° (C.). Kp: 125,74° (L.). Specifische Wärme, latente Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. — N_2H_4 erzeugt bei 100° Carbohydrazid CO(NH.NH$_2$)$_2$.

Monopropylester $C_4H_8O_3$ = HO.CO.OC$_3$H$_7$. *B.* Aus flüssiger CO_2 und absolutem Propylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). — Erstarrt bei —51°. Schmelzp.: —50°.

Monotertiärbutylester $C_5H_{10}O_3$ = HO.CO.O.C(CH$_3$)$_3$. *B.* Aus flüssiger CO_2 und absolutem tertiärem Butylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). — Erstarrt bei —36°. Schmelzp.: —15° bis —10°.

Monoamylester $C_6H_{12}O_3$ = HO.CO.OC$_5$H$_{11}$. *B.* Aus flüssiger CO_2 und absolutem Amylalkohol (H., S.). — Erstarrt bei —72° porzellanartig. Schmelzp.: —60°.

*__Aethylenester__ $C_3H_4O_3$ = CO$_3$.C$_2$H$_4$ (*S. 543*). *Darst.* Man überschichtet 23 g $COCl_2$ mit 20 g Glykol und lässt 30 Stunden stehen (VORLÄNDER, *A.* **280**, 187). — Kp_{30}: 152°. Kp_{759}: 238° (V.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Essigester, Benzol und in warmem Aether; schwer in kaltem Aether, CS_2 und Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender HBr in CO_2 und Aethylenbromid.

Carboxäthylester der Aethylnitrolsäure $C_5H_8O_5N_2$ = CH$_3$.C(NO$_2$):N.O.CO$_2$C$_2$H$_5$. *B.* Aus Chlorkohlensäureester durch Einwirkung auf Aethylnitrolsäure (JONES, *Am.* **20**, 24), sowie auf Natriumnitroäthan (NEF, *B.* **29**, 1222). — Hellgelbes Oel. Kp_{17}: 143—144° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

*__Kohlenoxyd__ CO (*S. 543*). *B.* Bei Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Chloroform (THIELE, DENT, *A.* **302**, 273). Aus Ameisensäure bei 150—160°, aus Ameisensäureäthylester und -amylester bei 300°, aus Oxalsäurediäthylester bei 200—250°, aus Benzoïn bei 280° (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2921). — *Darst.* Aus Cyankalium und Schwefelsäure: WADE, PANTING, *Soc.* **73**, 257. — Zerfällt beim Erhitzen in Gegenwart der Oxyde des Eisens, Nickels oder Kobalts allmählich in Kohlendioxyd und Kohlenstoff (BOUDOUARD, *C. r.* **128**, 98, 307, 822, 1522). Die Umsetzung zwischen CO und Wasser unter Bildung von CO_2 beginnt schon zwischen 250 u. 300° (E., G.). Aus CO und H_2O entsteht durch dunkle elektrische Entladung Ameisensäure und aus CO und H_2 Formaldehyd; auf gleiche Weise entsteht mit NH_3 Formamid (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 138). Aus CH_4 und CO entsteht durch dunkle elektrische Entladung zunächst Acetaldehyd. Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N und H: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 610. Elektromotorische Wirksamkeit: HOEPER, *Z. a. Ch.* **20**, 419. Kleine Mengen Kohlenoxyd im Gemisch mit grossen Luftmengen scheinen sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in CO_2 zu verwandeln (POTAIN, DROUIN, *C. r.* **126**, 939). Siberoxyd wird bei 60°, Kupferoxyd bei 300° von Kohlenoxyd vollständig desoxydirt, indem das Kohlenoxyd in Kohlendioxyd übergeht (SCHLAGDENHAUFEN, PAGEL, *C. r.* **128**, 309). Verbindet sich mit Platin und Palladium (HARBECK, LUNGE, *Z. a. Ch.* **16**, 58; v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **27**, 436, 439).

Nachweis von CO in der Luft. Man leitet durch eine Lösung von Palladiumchlorür, welche in 10 ccm 1 mg Chlorür und 2 Tropfen Salzsäure enthält; CO scheidet daraus schwarzes, metallisches Palladium ab (POTAIN, DROUIN, *C. r.* **126**, 938).

Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft: vgl. GAUTIER, *C. r.* **128**, 487.

*__Kohlenoxydnickel__ Ni(CO)$_4$ (*S. 545*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von Oxalester in das auf 90° erwärmte, mit Ligroïn übergossene Gemisch aus trocknem gepulvertem $NiCl_2$ (oder $NiBr_2$) und Natrium (FREY, *B.* **28**, 2513).

*__Chlorkohlenoxyd__ $COCl_2$ (*S. 546*). *Darst.* Man tröpfelt 120 ccm rauchende Schwefelsäure (von 60% SO_3) in 100 ccm lebhaft siedenden Tetrachlorkohlenstoff (ERDMANN, *B.* **26**,

1993). — Einwirkung auf PH_3: HÖCHSTER FARBW. D.R.P. 89599; *B.* **29** Ref., 1195. Beim Erhitzen mit PBr_3 auf 150° entstehen COClBr und $COBr_2$. Dient in der Farbstofftechnik (KERN, CARO) zur Darstellung wichtiger Zwischenproducte (z. B. Tetramethyldiaminobenzophenon), vgl. *Frdl.* I, 71 ff. Einwirkung auf Hydroxylamin: HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 85 ff.

S. 546, Z. 14 v. o. statt: „991" lies: „990".

* **Bromkohlenoxyd** $COBr_2$ (*S. 546*). (Vgl. auch BROCHET, *Bl.* [3] **17**, 224.) Entsteht neben COClBr bei 10-stdg. Erhitzen von 17 Thln. $COCl_2$ mit 27 Thln. PBr_3 auf 150° (BESSON, *Bl.* [3] **13**, 445; vgl. EMMERLING, *B.* **13**, 873). — Flüssig. Kp: 63—66°. D^0: 2,48 (B.).

Carbonylchlorobromid COClBr. *B.* Entsteht neben $COBr_2$ bei 10-stdg. Erhitzen von 17 Thln. $COCl_2$ mit 27 Thln. PBr_3 auf 150° (BESSON, *Bl.* [3] **13**, 444). — Flüssig. Kp: 35—37°. D: 1,98.

2. * Glykolsäure, Aethanolsäure $C_2H_4O_3 = CH_2(OH).CO_2H$ (*S. 546—552*).

V. Ist ein normaler Bestandtheil des Zuckerrohrsaftes, in welchem sie 75—80% der Gesammt-Acidität bedingt (SHOREY, *Am. Soc.* **21**, 45). — *B.* Bei der elektrolytischen Reduction von Oxalsäure (AVERY, DALES, *B.* **32**, 2236). Das Nitril (s. d.) entsteht aus Formaldehyd und CNH (HENRY, *J.* **1890**, 1525). — Molekulare Verbrennungswärme: 160,0 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 210; *B.* **25** Ref., 857). Kryoskopisches Verhalten: GARELLI, CALTOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 63. Bei der Elektrolyse einer conc. Lösung des Natriumsalzes entstehen Formaldehyd, CO_2, CO und wenig Ameisensäure (MILLER, HOFER, *B.* **27**, 467). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 298. — Salze. $NH_4.C_2H_3O_3$. *B.* Aus Glykolsäure und der berechneten Menge NH_3 im Vacuum (SSABANEJEW, *Ж.* **31**, 378; *C.* **1899** II, 32). Beim Eindampfen entsteht das *saure Salz $NH_4.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. — * $NH_4.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. Aus Glykolsäure und überschüssigem NH_3 (S.). Reagirt sauer.

l-Amylester $C_7H_{14}O_3 = OH.CH_2.CO.O.C_5H_{11}$. Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Aethylenester $C_4H_6O_3 = O<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CO}>O$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von Mononatriumglykol (dargestellt durch Versetzen von 23 g Natrium, gelöst in 240 g absolutem Alkohol, mit 62 g Aethylenglykol und Verdampfen des Alkohols im Wasserstoffstrom bei 150° mit 122 g Chloressigester und 100 g Benzol (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2944). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 31°. Kp_{750}: 214°. Kp_{25}: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; schwer in CS_2 und Ligroïn.

Ester $C_6H_{10}O_5$, vielleicht $HO.CH_2.CO.O.CH_2.CO.OC_2H_5$. *B.* Entsteht neben Aethylenglykol und Glykolsäureäthylenester aus Mononatriumglykol und Chloressigester (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2943; vgl. HEINTZ, *A.* **147**, 203). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 64°. Kp_{28}: 132°. Kp_{58}: 155°.

Glykolid $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CH_2.O.CO \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CO.O.CH_2 \end{matrix}$. (*Die im Hauptwerk als Glykolid beschriebene Verbindung ist Polyglykolid* $(C_2H_2O_2)_x$.) *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäure im CO_2-Strom auf 210° (HEINTZ, *P.* **109**, 484; ANSCHÜTZ, *B.* **26**, 560). Bei der Destillation von bromessigsaurem Natrium oder von Polyglykolid im Vacuum (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 263). — Grosse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87° (B., W.). Schmelzp.: 82—83° (A.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol und $CHCl_3$ (Unterschied von Polyglykolid), sehr leicht in Aceton. Geht beim Erhitzen auf 120—150° für sich oder mit $ZnCl_2$ in Polyglykolid über. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Glykolsäure.

* **Polyglykolid** $(C_2H_2O_2)_x$ (= *der im Hauptwerk, S. 548, als Glykolid aufgeführten Verbindung*). *B.* Beim Erhitzen von Glykolid für sich oder mit $ZnCl_2$ (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 263). Beim Erhitzen von chloressigsaurem Natrium mit Petroleum (Kp: 150—200°) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 48). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Geht bei der Destillation im Vacuum in Glykolid über.

* **Methylätherglykolsäure** $C_3H_6O_3 = CH_3.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 548*). Kp_{45-55}: 126° bis 130°. Kp_{760}: 203—204° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 357). Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entstehen Formaldehyd und Ameisensäure (v. MILLER, HOFER, *B.* **27**, 469)

* **Aethylätherglykolsäure** $C_4H_8O_3 = C_2H_5.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 549*). Kp_{40}: 128—130° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 358). Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes im Wasserstoffstrome entstehen Aethylalkohol und Dioxyacetondiäthyläther $CO(CH_2.OC_2H_5)_2$.

* **Aethylester** $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$ (*S. 549*). Kp: 158,4°.

2-Methobutyllätherglykolsäure-Methobutylester $C_{12}H_{24}O_3 = C_2H_5.CH(CH_3).CH_2.O.CH_2.CO_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$.

a) Inactiver Ester der activen Aethersäure. Kp: 249—251°. D^{19}: 0,917. $[\alpha]_D$: 2,48° (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **13**, 463).

b) Activer Ester der inactiven Aethersäure. Kp: 254—255°. $D^{18,5}$: 0,923. $[\alpha]_D$: 0,78° (G., G.).

c) Activer Ester der activen Säure. Kp: 249—251°. D^{20}: 0,922. $[\alpha]_D$: 3,02° (G., G.).

***Diglykoläthylensäure** $C_6H_{10}O_6 = CO_2H.CH_2.O.C_2H_4.O.CH_2.CO_2H$ *ist im Hptw. Bd. I, S. 803 sub Nr. 7 beschrieben.*

Chlorcarbonat (Chlorformiat) des Glykolsäureäthylesters $C_5H_7O_4Cl = ClCO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{80}: 113°. Kp_{717}: 182—183° unter geringer Zersetzung (THIELE, DENT, *A.* **302**, 262).

α-Oximinopropionglykolsäure $C_5H_7O_5N + x.H_2O = CO_2H.CH_2.O.CO.C(CH_3){:}N.OH + x.H_2O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen einer conc. Lösung von 8 Thln. $NaNO_2$ in 10 Thln. Tetrinsäure (s. S. 254), übergossen mit 20 Thln. Wasser (WOLFF, *A.* **288**, 31). Bei allmählichem Einleiten, unter Umschütteln, von N_2O_3 in Tetrinsäure, welche in 6 Thln. Wasser suspendirt ist (W.). Beim Kochen von Nitrosotetrinsäure mit Natriumacetat (W.) — Prismen, Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, löslich in conc. HNO_3 mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Glykolsäure uud α-Oximinopropionsäure. Beim Erwärmen mit conc. NH_3 entstehen Glykolsäure und α-Oximinopropionsäureamid. — $Na.C_5H_6O_5N + H_2O$. Glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_5H_6O_5N$. Nadeln. Glänzende Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser.

Acetylderivat $C_7H_9O_6N = C_5H_6O_4{:}NO.C_2H_3O$. *B.* Aus α-Oximinopropionglykolsäure und Essigsäureanhydrid (W., *A.* **288**, 34). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 105°.

Anhydrid $C_5H_5O_4N = CO\langle{}^{CH_2 \quad\quad O}_{O.N{:}C(CH_3).CO}$ (?). *B.* Beim Schütteln von 5 g Tetrinsäure, suspendirt in 10 ccm Wasser, mit einer conc. Lösung von 4,5 g $NaNO_2$ (W., *A.* **288**, 36). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich gegen 70°. Leicht löslich in conc. Säuren. Wird durch Wasser in α-Oximinopropionglykolsäure übergeführt.

***Diglykolsäure** $C_4H_6O_5 + H_2O = CO_2H.CH_2.O.CH_2.CO_2H + H_2O$ (*S. 550*).

Dimethylester $C_6H_{10}O_5 = C_4H_4O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 65). — Glänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 36°.

***Diäthylester** $C_8H_{14}O_5 = C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 551*). Kp_{12}: 130° (unzersetzt) (A., B.).

Chlorid $C_4H_4O_3Cl_2 = O(CH_2.COCl)_2$. *B.* Aus Diglykolsäure und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (A., B., *A.* **273**, 64). — Stark lichtbrechendes Oel. Kp_{12}: 116°.

***Anhydrid** $C_4H_4O_4 = O\langle{}^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}\rangle O$ (*S. 551*). *B.* Aus Diglykolsäure und 1 Mol.-Gew. PCl_5 (A., B.). — Kp: 240—241°.

***Dichlorglykolsäure** $C_2H_2O_3Cl_2 = HO.CO.CCl_2.OH$ (*S. 551*). Der Dimethylester giebt mit trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung ein krystallinisches Product (salzsaurer Diamidooxalsäureester?), das sich beim Aufbewahren spaltet in NH_4Cl und den ebenfalls unbeständigen salzsauren Imidooxalsäureester. Bei Gegenwart von Alkoholen entstehen aus dem Dichlorester durch NH_3 die Halb-ortho-Oxalsäureester $R.CO_2.C(O.R)_3$. Anilin liefert in der Kälte Dianilido-, in der Wärme Halbphenylimido-Ester, $R.CO_2.C(.NH.C_6H_5)_2.OR$ bezw. $R.CO_2.C({:}N.C_6H_5).OR$ (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 6). Durch Umsetzung der Ester mit Natriummalonsäureester können die beiden Cl-Atome gegen den Rest $[.CNa(CO_2.R)_2]$ ausgetauscht werden (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* **306**, 28).

Dichlorglykolsäureäthylesterchlorid(?) $C_4H_5O_2Cl_3 = Cl.CO.CCl_2OC_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von Aethoxyltrichloräthylen mit trockenem Sauerstoff (HENRY, *R.* **18**, 215; *C.* **1899** I, 587). — Farblose Flüssigkeit. Kp: ca. 140°. Giebt mit Wasser Oxalsäure.

2. *Oxypropionsäuren; Propanolsäuren $C_3H_6O_3$ (*S. 552—560*).

1) * ***α-Oxypropionsäure; gewöhnliche, inactive Aethylidenmilchsäure*** $CH_3.CH(OH).CO_2H$ (*S. 552—558*). *V.* Im Wein (MÜLLER, *Bl.* [3] **15**, 1205, 1210; vgl. BÉCHAMP, *C. r.* **54**, 1148). — *B.* Ueber die „Milchsäuregährung" und ihre Erreger vgl.: HUEPPE, *C.* **1884**, 315; KAYSER, *C.* **1895** I, 92; FREUDENREICH, *C.* **1897** I, 872; CONRAD, *C.* **1897** I, 1098. Entsteht neben Aethylenmilchsäure bei 200-stdg. Erhitzen auf 240° von Propylalkohol mit FEHLING'scher Lösung (GAUD, *Bl.* [3] **13**, 159). Bei 55-stdg. Erhitzen auf 190° von propionsaurem Kupfer mit Wasser (G.). Aus d-Glykose durch Einwirkung

des Wurzelbacillus (B. mycoides) (EMMERLING, *B.* **30**, 1870). — Technische Darstellung und Verwendung: CLAFLIN, *C.* **1897** II, 338. Die Milchsäure des Handels ist theils inactiv, theils rechtsdrehend (GADAMER, *Apotheker-Zeitung.* **12**, 642).

Die reine Milchsäure krystallisirt. Schmelzp.: 18°. Kp_{12}: 119°. $Kp_{0,5-1}$: 82—85° (KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2590). Aeusserst hygroskopisch und zerfliesslich. Flüchtigkeit der Milchsäure und ihres Anhydrids: MÜLLER, *Bl.* [3] **15**, 1206. Lösungswärme und Neutralisationswärme in Alkohol: TANATAR, *Ph. Ch.* **27**, 172. Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, *C.* **1897** II, 936. K = 0,00031 (GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 364). Dielektricitätsconstante: LÖWE, *W.* **66**, 398. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz entstehen neben Milchsäureestern auch Ester der Alkoxypropionsäuren $CH_3.CH(OR).CO_2R$ (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 296). Bei der Gährung von i-milchsaurem Kalk durch Bacillen entsteht linksmilchsaures Calcium.

*Bestimmung und Nachweis: Zur quantitativen Bestimmung ist das Verfahren von PALM (*S. 553*) nicht brauchbar. Dagegen lässt sich eine solche durch Wägung der Oxalsäure, welche bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht, ausführen (ULZER, SEIDEL, *M.* **18**, 138). Bestimmung neben Bernsteinsäure s. d.

Ueber Verwendung in der Färberei vgl. FUCHS, *C.* **1897** I, 1183.

Salze. *Zinksalz: Verwendung zum Beizen vegetabilischer Gespinnstfasern: C. H. BOEHRINGER SOHN. D.R.P. 91 230; *C.* **1897** I, 1189. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4(C_3H_5O_3) + 3H_2O$ (PURDIE, *Soc.* **63**, 1155). — $SbO(C_3H_5O_3)_2.NaC_3H_5O_3$ (BOEHRINGER, D.R.P. 98 939; *C.* **1898** II, 1231. — Molybdänmilchsaures Kalium $MoO_2(C_3H_4O_3K)_2$. Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 554). — $Cu(NH_3)_2.Cl.C_3H_5O_3$. *Darst.* Wie das analoge Acetat (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* **17**, 151). Blaue Krystalle. — $Cu(NH_3)_2.Br.C_3H_5O_3$. Blaue Krystalle (R., W.).

l-Amylester $C_8H_{16}O_3 = C_3H_5O_3.C_5H_{11}$. Kp_{11}: 92°. $[\alpha]_D$: 2,50° (SIMON, *Bl.* [3] **11**, 767). Kp_{22}: 105° (i. D.). D^{20}_4: 0,9672. $[\alpha]_D$: 2,64° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 721).

*__Lactid__ $(C_3H_4O_2)_2 = \begin{array}{c} CO.O.CH.CH_3 \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH_3.CH.O.CO \end{array}$ (*S. 555*). *B.* Bei der Destillation von α-brompropionsaurem Natrium (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 263; *A.* **279**, 72). Aus α-Brompropionsäureanhydrid und K_2CO_3 (B., W., *B.* **27**, 2950). — Schmelzp.: 128°. Kp_8: 142° (B., W.). $D^{9,9}_4$: 0,86179. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 137.

*__Methyläthersäure, Methoxypropionsäure__ $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$ (*S. 555*). b) Linksdrehende Säure (der Rechtsmilchsäure zugehörig). *B.* Aus der inactiven Säure durch fractionirte Krystallisation des Morphinsalzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 868). Aus dem Methylester (s. u.) durch Verseifen mittels 10%iger wässeriger Kalilauge (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 486). — Oel. Kp_{30}: 108—110°. D^{20}_4: 1,0908. $[\alpha]_D^{20}$: — 75,47° (P., I.). Drehungsvermögen der Salze: P., I., *Soc.* **75**, 489. — $C_4H_7O_3Ag$. Nadeln (P., L.).

Methylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus d-Milchsäuremethylester, CH_3J und Silberoxyd (P., I., *Soc.* **75**, 485). Kp_{22}: 45°. D^{20}_4: 0,9967. $[\alpha]_D^{20}$: —95,53°.

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2.C_2H_5$ (P., I., *Soc.* **75**, 486). D^{20}_4: 0,9551. $[\alpha]_D^{20}$: — 90,08°.

*__Aethyläthersäure, Aethoxypropionsäure__ $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$ (*S. 555*). a) *Inactive (i-) Säure. *B.* Bei der Destillation von Isoäpfelsäure-Aethyläthersäure (TANATAR, *A.* **273**, 42). — Kp_{63-68}: 131—133° ohne Zersetzung (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 487).

b) Rechtsdrehende Säure. *B.* Aus der inactiven Säure durch fractionirte Krystallisation des Cinchonidin- oder Morphin-Salzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 863). — $[\alpha]_D^{12}$: + 56,96°. — $Ca.(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_5H_9O_3$. Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

c) Linksdrehende Säure (der Rechtsmilchsäure zugehörig). *B.* Aus ihrem Aethylester (s. u.) durch Verseifung mittels 10%iger wässeriger Kalilauge (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 487). — Syrup. Kp_{16-19}: 105—106°. D^{20}_4: 1,0395. $[\alpha]_D^{20}$: — 66,36°. Molekulares Drehungsvermögen der Salze: P., I., *Soc.* **75**, 489.

Methylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden Aethoxypropionsäure und CH_3J (P., J.). — Kp_{10}: 40—41°. D^{20}_4: 0,9610. $[\alpha]_D^{20}$: — 81,6°.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus d-Milchsäureäthylester, C_2H_5J und Silberoxyd (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 486). — Kp_{16-19}: 58,5—60°. D^{20}_4: 0,9355. $[\alpha]_D^{20}$: — 79,69°.

* **Propyläthersäuren, Propoxypropionsäuren** $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH(OC_3H_7).CO_2H$ (*S. 555*). 1) ***Normalpropylderivat.*** a) Inactive (i-) Säure. *B.* Durch Verseifung ihres Propylesters (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 871). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Ziemlich löslich. — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Nadeln. Wenig löslich.

Propylester $C_9H_{18}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_3H_7$. *B.* Aus Natriumpropylat und α-Brompropionsäurepropylester (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 871). — Kp: 187—188°.

b) Rechtsdrehende Säure. *B.* Aus der inactiven Säure durch Krystallisation des Morphinsalzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 872). — $[\alpha]_D^{10}$: 55,63°.

2) * ***Isopropylderivat*** (*S. 555*). *B.* Der Isopropylester entsteht neben Milchsäureisopropylester aus Isopropyljodid und Silberlactat (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 298). — $Ca.(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Dünne Nadeln. Wenig löslich.

Chlorcarbonat des Milchsäureäthylesters $C_6H_9O_4Cl = Cl.CO.O.CH(CH_3)CO_2.C_2H_5$. Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 91°. Kp_{714}: 180° (THIELE, DENT, *A.* **302**, 265).

* **β-Chlormilchsäure** $C_3H_5O_3Cl = CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (*S. 556*). Beim Kochen der conc. wässerigen Lösung des Natriumsalzes erfolgt Spaltung in Acetaldehyd, CO_2 und NaCl (REISSE, *A.* **257**, 337).

* **Trichlormilchsäure** $C_3H_3O_3Cl_3 = CCl_3.CH(OH).CO_2H + xH_2O$ (*S. 556*). *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei 60-stdg. Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1000 g Glycerin (D: 1,25) und 50 g Jod (ZAHARIA, *Buletinul*, **4**, 134). — Schmelzp.: 124° (wasserfrei) (Z.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph. Ch.* **27**, 596.

Dinitrosodilaktylsäure-Dimethylester $C_8H_{12}O_7N_2 = O.[C(NO)(CH_3).CO_2.CH_3]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren von 1 Thl. α-Brompropionsäure-Methylester mit 1 Thl. Holzgeist und 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 297). Man giesst in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Holzgeist um. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 64°. Beim Erhitzen mit conc. Barytlösung entstehen NH_3, NH_3O, CO_2 und Essigsäure.

2) * ***Paramilchsäure, Rechtsmilchsäure, d-Milchsäure*** $CH_3.CH(OH).CO_2H$ (*S. 558*). *B.* Das Zink-Ammonium-Doppelsalz der i-Milchsäure lässt sich durch Krystallisation in das Salz der d- und l-Milchsäure spalten (PURDIE, *Soc.* **63**, 1144). — Ueber Bildung von Rechts- bezw. Links-Milchsäure aus Zuckerarten durch den Colibacillus vgl.: PÉRÉ, *C.* **1898** I, 518. — Drehungsvermögen der d- und l-milchsauren Salze in wässeriger und alkoholischer Lösung: PURDIE, WALKER, *Soc.* **67**, 630.

Salze (P., W.): $Mg.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Verliert über H_2SO_4 $1^1/_2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O. — * $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Darstellung von reinem Zn-Salz: P., W., *Soc.* **67**, 624. $[\alpha]_D$: +6,3°. — $Cd.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen. — * $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Krystallisirt wasserfrei in langen durchsichtigen Prismen.

Methylester $C_4H_8O_3 = C_3H_5O_3.CH_3$. *Darst.* Aus Zinkammonium-d-Lactat, Holzgeist und Schwefelsäure (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 484; vgl. WALKER, *Soc.* **67**, 916; P., LANDER, *Soc.* **73**, 296). — Kp_{19}: 58°. $[\alpha]_D^{20}$: —8,25°.

Aethylester $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5O_3.C_2H_5$. Kp_{36}: 69—70°. D^{14}_4: 1,0415. $[\alpha]_D$: —10,33° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **69**, 827; vgl. P., IRVINE, *Soc.* **75**, 485).

Propylester $C_6H_{12}O_3 = C_3H_5O_3.C_3H_7$. Flüssig. Kp_{150}: 122—123°. $[\alpha]_D$: —17,06° (WALKER, vgl. P., L.).

d-Alkoxypropionsäuren, siehe oben unter inactiver Milchsäure.

Essigmilchsäureäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Kp_{15}: 76—78°. D^{14}_4: 1,0513. $[\alpha]_D$: —49,87° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **69**, 828).

3) * ***Linksmilchsäure, l-Milchsäure*** $CH_3.CH(OH).CO_2H$ (*S. 559*). *B.* Bei der Gährung des Ca-Salzes der i-Milchsäure (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* **63**, 1032). — Siehe auch d-Milchsäure. — Bei der Gährung der alkalischen Lösungen von Rohr-, Trauben-, Milchzucker oder von Glycerin durch den Typhusbacillus (BLACHSTEIN, *J. Th.* **1892**, 600). — Bei der Gährung von Zucker durch Vibrionen (KUPRIANOW, *J. Th.* **1894**, 737), namentlich von Cholerakranken (GOSIO, *J. Th.* **1894**, 739). — $Li.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Schuppen (PURDIE, WALKER, *Soc.* **67**, 625). — * $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Darstellung von reinem Zinksalz: P., W., *Soc.* **67**, 624. $[\alpha]_D$: —6,3°. — * $Zn.\bar{A}_2 + NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Löslich in 3—4 Thln. kaltem Wasser. Reindarstellung: P., W., *Soc.* **67**, 620. Für c = 8,002 ist bei 2° $[\alpha]_D$: —5,44° und bei 14° $[\alpha]_D$: —5,84°.

Methylester $C_4H_8O_3 = C_3H_5O_3.CH_3$. *Darst.* Aus dem Silbersalz der l-Milchsäure und CH_3J (WALKER, *Soc.* **67**, 917). — Flüssig. Kp_{22-25}: 64—67° (?). $[\alpha]_D$: +14,52° (vgl. hierzu PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 296).

l-Alkoxypropionsäuren s. oben sub inactiver Milchsäure.

4) * ***Hydracrylsäure, Propanol(3)-Säure(1)*** $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 559—560*). *B.* Entsteht neben Propanol(2)-Säure bei 200-stdg. Erhitzen auf 240° von Propylalkohol mit FEHLING'scher Lösung (GAUD, *Bl.* [3] **13**, 159).

Aethylester $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 150° von 3 g Paracrylsäure mit 6 g absolutem Alkohol (KLIMENKO, RAFALOWICZ, *Ж.* **26**, 413). — Flüssig. Kp: 185—190°.

$\alpha\beta$-**Dibrom-**β-**Carbäthoxypropionsäure-Aethylester** $C_8H_{12}O_5Br_2 = CHBr(O.CO_2C_2H_5).CHBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man versetzt 9,4 g β-Carbäthoxyacrylsäureäthylester $C_8H_{12}O_5$ bei —15° mit 8 g Brom (NEF, *A.* **276**, 216). — Dickes Oel. Kp_{13}: 156—157°.

3. * Oxybuttersäuren $C_4H_8O_3$ (*S. 560—565*).

1) *α-***Oxybuttersäure, Butanol(2)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 560—561*). a) * Inactive (i)-Säure. *Darst.* Man kocht 5—6 Stdn. lang 100 g α-Brombuttersäure mit 500 ccm Wasser + 1 Mol.-Gew. K_2CO_3 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 104). — Kp: 225°. Bei der Elektrolyse einer conc. Lösung des Natriumsalzes entstehen am + Pol Propionaldehyd und etwas Ameisensäure (MILLER, HOFER, *B.* **27**, 468).

Ester des Methyläthylcarbincarbinols $C_9H_{18}O_3 = C_4H_7O_3.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$.
a) i-Ester. Kp: 207°. D^{15}: 0,938. n_D: 1,4232 (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 482).
b) l-Ester. Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Anhydrid $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} CO.O.CH.C_2H_5 \\ \cdot \quad \cdot \\ C_2H_5.CH.O.CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Crotonsäure bei der Destillation von 2-brombuttersaurem Natrium im Vacuum (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 264; *A.* **279**, 101). — Erstarrt in der Kälte zu Nadeln. Warzen. Schmelzp.: 21—22°. Kp: 257—258°. Schmeckt sehr süss.

i-Isovaleryl-i-Oxybuttersäure-l-Amylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_5H_9O).CO_2.C_5H_{11}$. Kp: 258°. D^{15}: 0,961. n_D: 1,4347. $[\alpha]_D$: +0,6° (G., J.).

d-Isovaleryl-i-Oxybuttersäure-i-Amylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_5H_9O).CO_2.C_5H_{11}$. Kp: 254°. D^{15}: 0,962. n_D: 1,4362. $[\alpha]_D$: +0,1° (G., J.).

b) d-Säure und l-Säure. *B.* Inactive Oxybuttersäure kann durch fractionirte Krystallisation ihres Brucinsalzes bei höchstens +10° in d- und l-Säure zerlegt werden. Zunächst krystallisirt l-oxybuttersaures Brucin (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 477).

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. l-Derivat. Kp: 165—170°. D^{15}: 0,978. n_D: 1,4101. $[\alpha]_D$: —1,9° (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 482).

Normalbutylester $C_8H_{16}O_3 = C_4H_7O_3.C_4H_9$. l-Derivat. Kp: 197—203°. D^{15}: 0,982. n_D: 1,4267. $[\alpha]_D$: —9,7° (G., J.).

Isobutylester $C_8H_{16}O_3 = C_4H_7O_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. a) l-Derivat. Kp: 197°. D^{15}: 0,965. n_D: 1,4251. $[\alpha]_D$: —7,7° (G., J.).
b) d-Derivat. Kp: 196°. D^{15}: 0,944. n_D: 1,4182. $[\alpha]_D$: +7,7° (G., J.).

Ester des Methyläthylcarbincarbinols $C_9H_{18}O_3 = C_4H_7O_3.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$.
a) i-Ester der l-Säure. Kp: 209°. D^{15}: 0,950. n_D: 1,4282. $[\alpha]_D$: —8,5° (G., J.).
b) l-Ester der l-Säure. Kp: 208°. D^{15}: 0,944. n_D: 1,4263. $[\alpha]_D$: —7,3° (G., J.).
c) l-Ester der d-Säure. Kp: 210°. D^{15}: 0,963. n_D: 1,4288. $[\alpha]_D$: + 8,1° (G., J.).

Heptylester der l-Säure $C_{11}H_{22}O_3 = C_4H_7O_3.C_7H_{15}$. Kp: 245°. D^{15}: 0,928. n_D: 1,4347. $[\alpha]_D$: —6,1° (G., J.).

Oktylester der l-Säure $C_{12}H_{24}O_3 = C_4H_7O_3.C_8H_{17}$. Kp: 205° (?). D^{15}: 0,916. n_D: 1,4313. $[\alpha]_D$: —5,3° (G., J.).

Salpeter-l-Oxybuttersäure-Isobutylester $C_8H_{15}O_5N = C_2H_5.CH(O.NO_2).CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. D^{15}: 1,075. n_D: 1,4266. $[\alpha]_D$: —43,2° (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 496).

Essigoxybuttersäure $C_6H_{10}O_4 = CH_3.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CO_2H$:

Butylester der l-Säure $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_9O_4.C_4H_9$. Kp: 230°. D^{15}: 1,006. n_D: 1,4270. $[\alpha]_D$: — 30,7° (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 488).

Isobutylester der d-Säure $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_9O_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 202°. D^{15}: 1,005. n_D: 1,4273. $[\alpha]_D$: 27,9° (G., J.).

Heptylester der l-Säure $C_{13}H_{24}O_4 = C_6H_9O_4.C_7H_{15}$. Kp: 258°. D^{15}: 0,969. n_D: 1,4268. $[\alpha]_D$: — 21,8° (G., J.).

Oktylester der l-Säure $C_{14}H_{26}O_4 = C_6H_9O_4.C_8H_{17}$. Kp: 265—270°. D^{15}: 0,965. n_D: 1,4360. $[\alpha]_D$: — 18,6° (G., J.).

d-Propionoxybuttersäure-Isobutylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_3H_5O).CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 234°. D^{15}: 0,989. n_D: 1,4271. $[\alpha]_D$: 27,7° (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 490).

d-Butteroxybuttersäure-Isobutylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_4H_7O).CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 243—245°. D^{15}: 0,972. n_D: 1,4339. $[\alpha]_D$: 24,3° (G., J.).

Normalvaleryl-d-Oxybuttersäure-Isobutylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_2H_5.CH(O.CO.CH_2.CH_2.C_2H_5).CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 256°. D^{15}: 0,966. n_D: 1,4289. $[\alpha]_D$: 18,7° (G., J., *Bl.* [3] **15**, 491).

i-Isovaleryl-l-Oxybuttersäure-l-Amylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_5H_9O).CO_2.C_5H_{11}$. Kp: 252°. D^{15}: 0,964. n_D: 1,4363. $[\alpha]_D$: — 15,3° (G., J.).

d-Isovaleryl-l-Oxybuttersäure-l-Amylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_5H_9O).CO_2.C_5H_{11}$. Kp: 250°. D^{15}: 0,959. n_D: 1,4322. $[\alpha]_D$: — 15,1° (G., J.).

Pelargon-d-Oxybuttersäure-Isobutylester $C_{17}H_{32}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_9H_{17}O).CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Schmelzp.: 55°. Kp: 315°. $[\alpha]_D$: 12,1° (G., J., *Bl.* [3] **15**, 492).

2) * ***β-Oxybuttersäure, Butanol(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (*S. 561*). *V.* In schweren Fällen von Diabetes werden täglich bis zu 20 und 30 g Oxybuttersäure im Harn abgeschieden. Oxybuttersäure findet sich in geringerer Menge auch ausserhalb der Diabetes in Acetonharnen (Magnus-Levy, *A. Pth.* **42**, 149). — Ungiftig (Sternberg, *C.* **1898** II, 47; Waldvogel, *C.* **1898** II, 867).

* **Chloroxybuttersäuren** $C_4H_7O_3Cl$ (*S. 562*). 1) * ***α-Säure*** $CH_3.CH(OH).CHCl.CO_2H$ (*S. 562*). Neutralisationswärme: Pisarjewsky, *Ж.* **29**, 342; *C.* **1897** II, 170.

3) ***γ-Chlor-β-Oxybuttersäureäthylester(?)*** $C_6H_{11}O_3Cl = CH_2Cl.CH(OH).CH_3.CO_2.C_2H_5$? *B.* Aus dem entsprechenden Nitril durch alkoholische Salzsäure (Lespieau, *C. r.* **127**, 966). — Flüssig. Kp_{14}: 121—122°.

3) * ***γ-Oxybuttersäure, Butanol(4)-Säure(1)*** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 562*).

* **Anhydrid** (**Butyrolacton**) $C_4H_6O_2$ (*S. 563*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von Salzsäure unter die mit Natriumamalgam von 4—5% versetzte Lösung von Bernsteinsäureanhydrid in Aether (Fichter, Herbrand, *B.* **29**, 1192). Bei 8-stdg. Kochen von 25 g *γ*-Phenoxybuttersäure mit 60 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (Bentley, Haworth, Perkin, *Soc.* **69**, 168). Durch Reduction von Butanalsäure mit Natriumamalgam (Perkin, Sprankling, *Soc.* **75**, 17). — Kp: 203,5—204° (i. D.) (F., H.).

* **Aethyläthersäure, γ-Aethoxybuttersäure** $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 563*). *B.* Durch Erwärmung von *γ*-Brompropyläthyläther mit Cyankalium auf dem Wasserbade und darauf folgende Verseifung mit Kalilauge (Noyes, *Am.* **19**, 775). — Das Kaliumsalz giebt bei der Elektrolyse Hexamethylenglykoldiäthyläther.

S. 563, Z. 22 v. o. statt: „192" lies: „200".

Tribromderivat des Anhydrids, s. *Dibromid des β-Brom-γ-Oxycrotonsäureanhydrids S. 240.* — **Dioximidobutyrolacton** *s. Spl. zu Bd. I, S. 663.*

4) * ***Oxyisobuttersäure, 2-Methylpropanol(2)-Säure(1)*** $(CH_3)_2C(OH).CO_2H$ (*S. 563*) *B.* Beim Erhitzen von *α*-Chlorisobuttersäure mit Wasser auf 180° (Ostropjatow, *Ж.* **28**, 51). — Molekulare Verbrennungswärme: 472 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 416). Zerfällt beim Erwärmen mit P_2O_5 in Kohlenoxyd, Acetaldehyd, Aceton, Essigsäure u. a. (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 111).

S. 563, Z 4 v. u. streiche die Worte: „leicht in heissem".

* **Aethylester** $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$ (*S. 563*). *Darst.*: Schryver, *Soc.* **73**, 69.

l-Amylester $C_9H_{18}O_3 = C_4H_7O_3.C_5H_{11}$. Drehungsvermögen: Walden, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

* **Aethoxyisobuttersäureäthylester** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (*S. 564*). Geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Alkohol in polymeren Methacrylsäureester über (Bischoff, *B.* **32**, 1759).

* **Dibutyllactinsäure** $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 757—758.*

4. *Säuren $C_5H_{10}O_3$ (*S. 565—569*).

1) * ***α-Oxyvaleriansäure, Pentanol(2)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 565*). *B.* Beim Erhitzen von 2-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(1) (Brunner, *M.* **15**, 757).

S. 565, Z. 3. v. u. statt: „$C_5H_3ClNO_2$" lies: „$C_5H_6ClNO_2$".

β-γ-Dibrom-α-Oxyvaleriansäure, 3,4-Dibrompentanol(2)-Säure(1) $C_5H_8O_3Br_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus *α*-Oxypentensäure mittels 10%iger Lösung von Brom in Chloroform (Fittig, Schaak, *A.* **299**, 41). — Farblose, durchsichtige Prismen aus Chloroform mittels wenig Ligroïn nach längerem Stehen. Schmelzp.: 104—105° nach langem Verweilen im Vacuum, vorher 60—79°.

2) * ***γ-Oxyvaleriansäure, Pentanol(4)-Säure(1)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 566*). *B.* Das Anhydrid entsteht neben 1-Methyl-Trimethylencarbonsäure(2) bei der trockenen Destillation von Methylvinaconsäure (Marburg, *A.* **294**, 129).

* **Anhydrid** (*γ*-**Valerolacton**) $C_5H_8O_2 = CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO$ (mit O-Brücke zwischen CH und CO) (*S. 566*). $D^{22,4}_4$: 1,05044. **Brechungsvermögen**: Anderlini, *G.* **25** II, 138. D^0_4: 1,0718. D^{18}_4: 1,0570 (M.).

3) *Die im Hptw. unter dieser Nummer als 2-Methyl-1-Butanol-4-Säure $OH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ aufgeführte Säure von Hjelt (S. 566—567) ist* ***α-Methyl-γ-Oxybuttersäure, 2-Methylbutanol(4)-Säure(1)*** $(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (vgl. FICHTER, HERBRANDT, *B.* **29**, 1194 Anm.). *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Reduction von Brenzweinsäureanhydrid, gelöst in Aether, mit Natriumamalgam (von 4–5%) und Salzsäure (1 : 1) (F., H., *B.* **29**, 1193). Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von α-Methylbutyrolactoncarbonsäure auf 140° (MARBURG, *A.* **294**, 109). — Salze: (F., H.). $Ca(C_5H_9O_3)_2$. Warzen. Kugelige Aggregrate von seideglänzenden Nädelchen. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (M.). — * $Ba.\bar{A}_2$. Kurze Nadeln. Löslich in etwa 1 Thl. Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende Flitterchen oder Nädelchen (aus heissem Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser.

***Anhydrid, α-Methylbutyrolacton, 2-Methylbutanolid(1,4)** $C_5H_8O_2$ = $CH_2.CH_2.CH.CH_3$ / O ——— CO (*S.* 567). *B.* Beim Erhitzen der α-Methylbutyrolactoncarbonsäure $C_6H_8O_4$ (MARBURG, *B.* **28**, 10). Bei 6-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von Phenoxyäthyl-Methylessigsäure $C_6H_5O.C_2H_4.CH(CH_3)(CO_2H)$ mit Eisessig-Bromwasserstoff (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 173). — Erstarrt nicht bei —18°. Kp: 202—203° (i. D.) D^{15}: 1,065. D^0_4: 1,0770. D^{17}_4: 1,0623 (MARBURG). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether (M.). Löslich in 1½—2 Thln. Wasser (FICHTER, HERBRANDT). Wird durch CrO_3 in Brenzweinsäure zurückverwandelt. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Methyläthylessigsäure. Verbindet sich mit Bromwasserstoff zu γ-Brom-α-Methylbuttersäure. PCl_5 erzeugt γ-Chlor-α-Methylbutyrylchlorid.

4) * ***α-Methyl-α-Oxybuttersäure, 2-Methylbutanol(2)-Säure(1)*** $C_2H_5.C(CH_3)(OH).CO_2H$ (*S.* 567). *B.* Aus dem Methyläthylglykolsäurenitril durch Verseifung mittels Chlorwasserstoff (HENRY, *C.* **1899** I, 194).

5) * ***β-Oxyisovaleriansäure, 2-Methylbutanol(2)-Säure(4)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$ (*S.* 567).

α-Chlor-β-Oxyisovaleriansäure, 3-Chlor-2-Methylbutanol(2)-Säure(4) $C_5H_9O_3Cl$ = $(CH_3)_2C(OH).CHCl.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von HClO in mit Wasser verriebene und auf 1½ L. verdünnte Dimethylacrylsäure (20 g) (PRENTICE, *A.* **292**, 275). — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Aether. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Dichlordimethylakrylsäure. Alkoholisches Kali erzeugt β-Dimethylglycidsäure. — Salze (P., *A.* **292**, 276): $Ca(C_5H_8O_3Cl)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Pulver. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (im Vacuum). Kleine, grünlichblaue Tafeln.

7) * ***α-Oxyisovaleriansäure, 2-Methylbutanol(3)-Säure(4)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CO_2H$ (*S.* 568). *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-3-Methylsäure-Butanol(3)-Säure(4) (BRUNNER, *M.* **15**, 769). Aus Isobutyrylformaldehyd durch Einwirkung wässeriger alkoholischer Natronlauge (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 862). — Liefert beim Kochen mit PbO_2 und Phosphorsäure Isobutyraldehyd (v. BAEYER, v. LIEBIG, *B.* **31**, 2110). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch (BRUNNER).

9) ***β-Oxyvaleriansäure, Pentanol(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.COOH$. *B.* Entsteht neben αβ-Pentensäure bei 15-stdg. Kochen von 10 g βγ-pentensaurem Natrium mit 33 g NaOH und 295 g Wasser (FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 74). Man destillirt mit Wasserdampf und extrahirt den Rückstand mit Aether. — Entsteht neben anderen Verbindungen bei 2-stdg. Kochen von β-Bromvaleriansäure mit Wasser (F., MACKENZIE, *A.* **283**, 92). Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt. — Syrup (aus Ligroïn + Aether). Erstarrt nicht bei —18°. Leicht löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Natronlauge, wie auch beim Destilliren erfolgt theilweise Zersetzung in αβ- und βγ-Pentensäure. — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung) (F., S.). Verliert bei 175° H_2O. Unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (F., S.) bezw. $2\frac{1}{2}H_2O$ (F., M.). Mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

10) ***δ-Oxyvaleriansäure, Pentanol(5)-Säure(1)*** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (FUNK, *B.* **26**, 2576). — $Ag.C_5H_9O_3$. Niederschlag.

Anhydrid (δ-Valerolacton) $C_5H_8O_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlorpentansäure zum Sieden (FUNK). — Flüssig. Kp: gegen 230°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aethyläthersäure $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5O.(CH_2)_4.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von γ-Aethoxypropylmalonsäureester und Erhitzen der Säure auf 170° (NOYES, *Am.* **19**, 779). Es

entstand daneben eine in Wasser und Soda unlösliche Flüssigkeit vom Kp: 209—212°. — Farblose Flüssigkeit. Kp: 252°. D: 0,994. Löslich in Wasser.

5. * Säuren $C_6H_{12}O_3$ (*S. 569—572*).

1) * ***Leucinsäure*** (*S. 569*). *Die im Hauptwerk sub Nr: 1 beschriebene Verbindung ist die active Modification der im Hptw. S. 572 unter Nr. 12 aufgeführten* ***α-Oxyisobutylessigsäure, 2-Methyl-Pentanol(4)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (vgl. Gmelin, *H.* **18**, 21—42). — *B.* Aus activem Leucin verschiedener Herkunft durch Einwirkung von HNO_2 (Gmelin, Schulze, Likiernik, *H.* **17**, 521; Röhmann, *B.* **30**, 1981). Schmelzp.: 72,5° (Gm.); 78° (R.). $[\alpha]_D$: —4,5° (Gm.); —7,6° (R.). Bei 6-stdg. Erhitzen mit Phosphor und rauchender HJ entsteht Isobutylessigsäure (Gmelin).

2) * ***α-Oxycapronsäure, Hexanol(2)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$ (*S. 569*). *B.* Aus α-Aminocapronsäure und HNO_2 (Schulze, Likiernik, *H.* **17**, 524).

3) * ***γ-Oxycapronsäure*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 569*).
Anhydrid einer Dibrom-γ-Oxycapronsäure(?) $C_6H_{10}O_3Br_2$, Parasorbinsäuredibromid $C_6H_8O_2Br_2$ (siehe Parasorbinsäure, Spl. zu S. 606).

4) * ***Anhydrid der δ-Oxycapronsäure, δ-Caprolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH_2$ / O — CO (*S. 570*). *B.* Beim Kochen des Hydrobromids der γ-δ-Hexensäure mit Wasser (Fichter, Langguth, *B.* **30**, 2052).

6) * ***α-Methyl-β-Oxyvaleriansäure, 2-Methyl-Pentanol(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 570*). *B.* Man lässt Propionaldol mit der berechneten Menge Kaliumpermanganatlösung in schwach saurer Lösung stehen und destillirt mit Wasserdampf. Der Rückstand wird mit K_2CO_3 neutralisirt, eingedampft, mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und ausgeäthert (Thalberg, *M.* **19**, 158). — Syrupartige Flüssigkeit. Bei weiterer Oxydation entsteht Diäthylketon. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$.
S. 571, Z. 4 v. u. statt: „$CH_2.CH(CH_3)CO.$“ lies: $CH_2.CH(CH_3).CO_2H$“.

11) * ***γ-Oxyisocapronsäure, 2-Methyl-Pentanol(2)-Säure(5)*** $(CH_3)_2C(OH).C_2H_4.CO_2H$ (*S. 572*). — $NH_4.C_6H_{11}O_3$. Krystalle. Schmelzp.: 127° (Ström, *J. pr.* [2] **48**, 222).

* **Anhydrid, Isocaprolacton** $(CH_3)_2C<{C_2H_4 \atop O}>CO$ (*S. 572*). *B.* Aus Bernsteinsäurechlorid und Zinkmethyl (Blaise, *Bl.* [3] **21**, 650). Bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch aus Malonsäure und Isobutyraldehyd (Braun, *M.* **17**, 213). Entsteht neben α-Dimethylglutarsäureanhydrid beim Erwärmen von α-Dimethylglutarsäure (1 Thl.) mit 10 Thln. Vitriolöl (Tiemann, *B.* **29**, 3021). Aus α-Methylbutylencarbonsäure (S. 197) durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 (Bergmann, Francke, *A.* **296**, 175). Aus Dimethylcitraconsäureanhydrid oder Dimethylitaconsäure durch Erhitzen mit H_2O auf 190°; aus Dimethylitaconsäure mit 20%iger H_2SO_4 bei 175° (Ssemenow, *Ж.* **30**, 1003; *C.* **1899** I, 780). Beim Kochen von Dimethylaticonsäure mit Wasser (Fittig, Petkow, *A.* **304**, 216). — Kp_{20}: 95° (Br.). Kp: 207° (T.). $D^{16,2}_4$: 1,0146. Brechungsvermögen: Anderlini, *G.* **25** II, 138). — Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht γ-Oxyisocapronsäureamid. Durch Erhitzen mit KCN auf 270—280° entsteht eine Nitrilsäure, welche durch Verseifen in Isopropylbernsteinsäure übergeht (Blaise, *C. r.* **124**, 89).
S. 572, Z. 27 v. u. statt: „$C_{12}H_{22}O_5$“ lies: „$C_{12}H_{20}O_4$“.

12) * ***α-Oxyisobutylessigsäure, inactive Leucinsäure, 2-Methyl-Pentanol(4)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 572*). *B.* Aus α-Aminoisobutylessigsäure (inactivem Leucin) und HNO_2 (Schulze, Likiernik, *H.* **17**, 522).
Die active Säure s. oben sub Nr. 1.

13) * ***Trimethyläthylidenmilchsäure, 2,2-Dimethyl-Butanol(3)-Säure(4)*** $(CH_3)_3.C.CH(OH).CO_2H$ (*S. 572*). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Trimethylessigsäure (Schindler, *M.* **13**, 650). Beim Erwärmen mit 3 Thln. Schwefelsäure von 90% auf 50° entsteht CO und Methylisopropylketon (Schindler, *M.* **13**, 648).

15) ***β-Oxycapronsäure, Hexanol(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben αβ-Hexensäure bei 20—25 stdg. Kochen von βγ- (oder αβ-)Hexensäure mit 20 Vol. Natronlauge von 10% (Fittig, Baker, *A.* **283**, 124). Bei 1—2-stdg. Kochen von β-Bromcapronsäure mit 10 Thln. Wasser (F., B.). Man destillirt mit Wasserdampf und extrahirt den Rückstand mit Aether. Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt. — Oel. Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht αβ-Hexen-

säure. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$ (bei 100°). Niederschlag. Nadeln (aus Wasser).

16) ***2-Methylpentanol(2)-Oxim(3)-Säure(1)*** $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5.C(N.OH).C(CH_3, OH).CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Methyläthylbromisoxazolon (S. 185) in KOH und Fällen mit H_2SO_4 (HANRIOT, REYNAUD, *Bl.* [3] **21**, 15). — Zersetzt sich bei 30° unter CO_2-Entwickelung. — $Ba.C_{12}H_{20}N_2O_8$. Unlöslich in Wasser. — $Ag.C_6H_{10}NO_4 + H_2O$. Unlöslich in Wasser.

17) ***β-Oxyisocapronsäure, 2-Methyl-Pentanol(3)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Ist das erste Einwirkungsproduct von Eisessig + Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch aus Malonsäure und Isobutyraldehyd (BRAUN, *M.* **17**, 210). — Dickflüssig. Bei der Destillation entstehen 2-Methylpenten(2)-Säure(5), 2-Methylpenten(3)-Säure(5) und das Anhydrid der 2-Methylpentanol(2)-Säure(5) (s. S. 227). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

18) ***Trimethyläthylenmilchsäure, 2,2-Dimethyl-Butanol(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 1 Mol.-Gew. α-Bromisobuttersäureester auf trocknes, granulirtes Zink (EPHRUSSI, REFORMATSKI, *Ж.* **28**, 600). Man lässt 5—6 Stunden stehen und verseift den Ester durch Barytwasser. Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Durch Oxydation des Glykols $C_6H_{14}O_2$ oder des Aldols $C_6H_{12}O_2$ (aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd) mit $KMnO_4$. — Ihr Acetylnitril entsteht aus dem Oxim des Aldols $C_6H_{12}O_2$ durch Essigsäureanhydrid (LILIENFELD, TAUSS, *M.* **19**, 81, 83. — Flüssig. Elektrische Leitfähigkeit: $\geqq$ 0,0022 (SZYSZKOWSKI, *Ж.* **28**, 665; *Ph. Ch.* **22**, 174). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in Ligroïn. Zerfällt beim Destilliren für sich oder mit verdünnter H_2SO_4 in Acetaldehyd und Isobuttersäure(?). — $Na.C_6H_{11}O_3$ (bei 110°). Mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 194—195° (EPHRUSSI, REFORMATSKY). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Wasser.

19) ***2,2-Dimethyl-Butanol(4)-Säure(1)*** $CH_2(OH).CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$.

2,2-Dimethyl-3-Isonitroso-Butanol(4)-Säure(1)-Anhydrid, Oxim des γ-Oxy-α-Dimethylacetessigsäurelactons $C_6H_9O_3N = \begin{matrix} H_2C.O.CO \\ HO.N{:}C - C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Lacton und salzsaurem Hydroxylamin beim 24-stdg. Stehen in wässeriger Lösung (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2730). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in heissem Wasser, siedendem Benzol, Alkohol und Aether.

20) ***2,2-Dimethyl-Butanol(1)-Säure(4)*** $CH_2(OH).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$.

Dimethylbutanolid $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C.CH_2 \\ CH_2.CO \end{matrix}{>}O$. *B.* Durch Reduction von asymmetrischem Dimethylbernsteinsäure-Anhydrid mittels Natriumamalgam in saurer Lösung (BLAISE, *C. r.* **126**, 1153. — Kp: 207—210°. Wird durch KCN bei 275—280° in das Nitril der 3,3-Dimethylpentandisäure(1,5) verwandelt.

21) ***2,3-Dimethylbutanol(2)-Säure(1), α-Oxy-αββ-Trimethylpropionsäure*** $(CH_3)_2CH.C(OH, CH_3).CO_2H$. *B.* Methylisopropylketon wird in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Cyankalium und rauchender HCl behandelt (POMERANZ, *M.* **18**, 577). Aus 2-Brom-(2,3)-Dimethylbuttersäure und Kali (PERKIN, *Soc.* **69**, 1486). — Monokline (BECKE) Krystalle. Schmelzp.: 63° (Po.); 75—77° (PE.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. K: 0,01135 (PE.). Verbindet sich in der Kälte nicht mit HBr. Beim Erhitzen mit HBr im Rohr auf 100° entsteht $C_5H_{11}Br$. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle.

22) ***Tertiäre Trimethyläthylenmilchsäure, 2,3-Dimethylbutanol(3)-Säure(1), β-Oxy-αββ-Trimethylpropionsäure*** $(CH_3)_2C(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei allmählichem Eingiessen (je 15 ccm), unter Kühlung, eines Gemisches aus 100 g α-Brompropionsäureäthylester und 45 g Aceton auf frisch ausgeglühtes Zink (GILJAROW, *Ж.* **28**, 501: vgl. PERKIN, *Soc.* **69**, 1482). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. K: $\geqq$ 0,0030 (SZYSKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 178). Zerfällt bei der Destillation in Trimethylacrylsäure und Wasser. Verbindet sich mit HBr schon in der Kälte zu Bromdimethylbuttersäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Trimethylacrylsäure, CO_2 und Dimethyläthylcarbinol. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 120°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 189—189,5° (GILJAROW). Kp_{30}: 105° (PERKIN).

6. * Säuren $C_7H_{14}O_3$ (*S. 573—574*).

6) * ***α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure, 3-Methylsäurehexanol(5)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).C_2H_5$ (*S. 573*).

* **Anhydrid** (α-Aethylvalerolacton) $C_7H_{12}O_2$ (*S. 574*). *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Aethylallylessigsäure mit 5 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. Wasser) (HJELT, *B.* **29**, 1857). Man versetzt mit Wasser, kocht noch kurze Zeit und schüttelt mit Aether aus. — Kp: 216° (H.).

7) * ***α-Aethyl-δ-Oxyvaleriansäure, 3-Methylsäurehexanol(6)*** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH(CO_2H).C_2H_5$ (*S. 574*).

Methyläthersäure $C_8H_{16}O_3 = CH_3O.C_3H_6.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von Methyläther-Hexanol(6)-Dimethylsäuredimethylester(3,3) (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 993). — Dickflüssig. Kp: 250°.

8) * ***β-Diäthyläthylenmilchsäure, 3-Aethylpentanol(3)-Säure(1)*** $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2.CO_2H$ (*S. 574*). Elektrische Leitfähigkeit K = 0,00303 (SZYSZKOWSKI, *Ж.* **28**, 670; *Ph. Ch.* **22**, 177).

11) * ***Oxyheptylsäure, 2,3-Dimethylpentanol(2)-Säure(5)*** $(CH_3)_2C(OH).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ (*S. 574*). *B.* Das Anhydrid entsteht bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. 2,3-Dimethylpentanol(3)-Säure(5) mit Schwefelsäure von 50% (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1337).

12) ***δ-Oxyheptansäure, Heptanol(5)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH(OH).(CH_2)_3.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Hydrobromides der δε-Heptensäure mit Wasser (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2049). — Geht beim Aufkochen mit Salzsäure theilweise in δ-Heptolacton über. — $(C_7H_{13}O_3)_2.Ba$. Pulver. Schmelzp.: 80—90°. In Wasser leicht löslich. — $C_7H_{13}O_3.Ag$. Pulveriger Niederschlag.

δ-Heptolacton $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2 \\ O \text{———} CO \end{matrix}$. *B.* Beim Aufkochen von δ-Oxyheptansäure mit Salzsäure (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2049). — Sehr unbeständig; verwandelt sich sehr schnell wieder in die Säure zurück.

13) ***5,6-Dibrom-2-Methylhexanol(2)-Säure(1)*** $C_7H_{12}O_3Br_2 = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von Methylallylmilchsäure in Chloroform tropfenweise die berechnete Menge Br in Chloroform und verdunstet (FITTIG, HAVEN-BOYD, *A.* **303**, 177). — Farblose Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 107°. Ziemlich löslich in Aether, Chloroform, CS_2, wenig in Ligroïn und Benzol.

14) ***3,4-Dibrom-3-Methylhexanol(2)-Säure(1)*** $C_7H_{12}O_3Br_2 = C_2H_5.CHBr.CBr(CH_3).CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Brom in die Lösung von 5 g α-Oxy-β-Propyliden-n-Buttersäure in 30 g $CHCl_3$ (JOHANNY, *M.* **15**, 411). — Trikline (STENGEL, *M.* **15**, 420) Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 124—125°. Wird von kalter Sodalösung zerlegt in Ameisensäure, Methyläthylacroleïn und das Anhydrid einer Säure $C_7H_{13}O_4Br$.

15) ***β-Diäthyl-Aethylidenmilchsäure, 3-Aethylpentanol(2)-Säure(1)*** $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von γ-Brom-γ-Acetoxy-α,α-Diäthylacetessigester mit verdünnter Schwefelsäure, unter langsamem Entwickeln von CO_2 (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2955). — Krystallinisch. Schmelzp.: 82°. — $C_7H_{13}O_3.Ag$. Glänzende, prismatische Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser.

16) ***β-Oxyisoheptylsäure, 2-Methylhexanol(4)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Isobutylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* **27**, 2435). Entsteht neben αβ-Isoheptensäure bei 30-stdg. Kochen von 10 g βγ-Isoheptensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 10% (FITTIG, FEURER, *A.* **283**, 143). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von β-Bromisoheptylsäure mit Wasser (F., F.). — Glänzende Blättchen (aus Wasser von 10°). Schmelzp.: 64,5°. Leicht löslich in Wasser von 10°, sehr leicht in $CHCl_3$, leicht in Aether, sehr wenig in Ligroïn und kaltem CS_2. — Zerfällt bei der Destillation, wie auch beim Kochen mit Natronlauge theilweise in αβ- und βγ-Isoheptensäure. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (W., K.). Krystallisirt auch mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in porzellanartigen Warzen, die in kaltem Wasser leichter löslich sind als in warmem (F., F.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Porzellanartige Warzen. Leichter löslich in kaltem Wasser, als in warmem (F., F.). — $Ag.\bar{A}$. Tafeln. Schüppchen. Leicht löslich in heissem Wasser.

17) ***α-Methyl-β-Isopropyl-Aethylenmilchsäure, 2,4-Dimethylpentanol(3)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, wenn man ein Gemisch von Monobrompropionsäureester und Isobutyraldehyd in molekularen Mengen auf granulirtes Zn tropfen lässt (Pospjechow, *Ж.* **29**, 420; *C.* **1897** II, 571). — Gelbliche, syrupöse Flüssigkeit. Löslich in Wasser, leicht in Aether. — Bei Destillation mit H_2SO_4 (1:4) entsteht α-Methyl-β-Isopropylacrylsäure $(CH_3)_2CH.CH:C(CH_3)CO_2H$ (S. 200) und das Anhydrid der 2,4-Dimethylpentanol(4)-Säure(1) (s. sub Nr. 20).

Salze. Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Grosse Warzen (aus Wasser). Verwittert an der Luft. — Bleisalz. Weisses Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

18) ***β-Methylisopropyl-β-Milchsäure, 2,3-Dimethylpentanol(3)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.C(OH)(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 10 g Methylallylisopropylcarbinol mit 420 g Wasser und 42 g $KMnO_4$, gelöst in 600 g H_2O (Schryver, *Soc.* **63**, 1337). — Syrup. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 (von 50%) entsteht das Anhydrid der 2,3-Dimethylpentanol(2)-Säure(5) (s. Hptw. Bd. I, S. 574, Z. 13 v. u.).

19) ***Dimethyläthyläthylenmilchsäure, 2,2-Dimethylpentanol(3)-Säure(1)*** $C_2H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. K = 0,00150 (Szyszkowski, *Ph. Ch.* **22**, 174).

20) ***2,4-Dimethylpentanol(4)-Säure(1)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$.

Anhydrid $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2C.CH_2.CH(CH_3).CO$ (C und CO durch O verbunden). *B.* Bei Destillation der α-Methyl-β-Isopropyläthylenmilchsäure (s. oben sub Nr. 17) mit H_2SO_4 (1:4) (Pospjechow, *Ж.* **29**, 425; *C.* **1897** II, 572). — Erstarrt sehr langsam. Schmelzp.: 50—51°.

21) ***Tetramethyläthylenmilchsäure, 2,2,3-Trimethylbutanol(3)-Säure(1)*** $(CH_3)_2C(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht neben Isobuttersäureester, bei 7-tägigem Stehen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. α-Bromisobuttersäureester, 1 Mol.-Gew. Aceton und trockenem Zink (Reformatsky, Plesconosow, *B.* **28**, 2839). Man erwärmt schliesslich 2 Stunden lang auf 65° und verseift den Ester durch Baryt. — Fähnchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 152—153°. Kp: 192—193° (unter theilweiser Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,00435 (Szyszkowski, *Ж.* **28**, 671; *Ph. Ch.* **22**, 178). Zerfällt bei der Destillation mit verdünnter H_2SO_4 in CO_2 und Dimethylisopropylcarbinol. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. HJ in CO_2 und das Jodür $(CH_3)_2CJ.CH(CH_3)_2$ (Kp: 140—143°). — $Na.C_7H_{13}O_3$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Kurze, glänzende Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_3.C_2H_5$. Oel. Kp: 196—197° (R., Pl.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

7. * Säuren $C_8H_{16}O_3$ (*S. 574—577*).

2) ****Oxydipropylessigsäure, α-Propyl-γ-Oxyvaleriansäure, 4-Methylsäure-Heptanol(2)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$ (*S. 575*). *B.* S. das Anhydrid. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. — $Ag.\bar{A}$. Schwer lösliche Nädelchen.

Methylester $C_9H_{18}O_8 = C_8H_{15}O_3.CH_3$. Oel (Oberreit). — Zerfällt bei längerem Liegen über H_2SO_4, sofort beim Destilliren, in $CH_3.OH$ und das Anhydrid $C_8H_{14}O_2$.

Anhydrid (α-Propyl-γ-Valerolacton) $C_8H_{14}O_2 = CH_3.CH.CH_2.CH.C_3H_7$ (CH und CH über O — CO verbunden). *B.* Wie Aethylvalerolacton (s. S. 229) (Hjelt, *B.* **29**, 1857). Entsteht neben Dipropylessigester (s. S. 157) beim Kochen des aus Diallylessigester mit HBr unter Kühlung erhaltenen Productes mit Zinkstaub und absolutem Alkohol (Oberreit, *B.* **29**, 2001). — Kp: 233° (H.). Kp: 228—231° (Oberreit). — Mischbar mit Alkohol, Aether und CS_2. Fast unlöslich in Wasser.

4) ****Di-n-Propylglykolsäure*** $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H$ (*S. 575*). *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine heisse alkalische Lösung von Butyroin (s. S. 94) (Basse, Klinger, *B.* **31**, 1218). — Fettglänzende Nadeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in heissem Wasser; verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und beim Schmelzen. — $Ba.(C_8H_{15}O_3)_2$. Krystallinische Krusten. Leicht löslich.

12) *{***Diisopropyloxalsäure***}, ***Diisopropylglykolsäure, 2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentanol(3)*** $[(CH_3)_2CH]_2.C(OH).CO_2H$ (*S. 576*). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester (Barilowitsch, *Ж.* **28**, 42; *B.* **28**, 2463; vgl. Wohlbrück, *B.* **20**, 2334; Hantzsch, *A.* **249**, 59). — Schmelzp.: 111—112°. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,0127 (Szyszkowski, *Ж.* **28**, 671; *Ph. Ch.*

22, 179). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 in H_2O, CO_2 und Dimethylisopropyläthylen $(CH_3)_2C:CH.CH(CH_3)_2$. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine, prismatische Nadeln.

13) *Die im Hauptwerk an dieser Stelle als α-**Dimethyl-β-Oxyisocapronsäure** beschriebene Verbindung ist als **2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentanol(3)*** $[(CH_3)_2CH]_2.C(OH).CO_2H$ *erkannt worden* (Barilowitsch, *B.* **28**, 2464). — *Vgl. Nr. 12.*

15) ***2,2,4-Trimethyl-Pentanol(3)-Säure(1), α-Dimethyl-β-Isopropyl-Aethylenmilchsäure*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$ (= *der Säure von Fossek*) (*S. 577*). *B.* Der Aethylester entsteht bei 8-tägigem Stehen (unter Kühlung) von 1 Mol.-Gew. α-Bromisobuttersäureester mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und trockenem Zink (Reformatsky, *B.* **28**, 2842). Man erwärmt 2 Stunden lang auf 65° und lässt 1 Tag stehen. — Bei 2-wöchentlichem Stehen von 5 g 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-al(1), gelöst in verdünnter H_2SO_4, mit der wässerigen Lösung von 3,2 g $KMnO_4$ (Brauchbar, *M.* **17**, 646). — Das Acetylderivat des Nitrils entsteht aus 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Oxim(1) und Essigsäureanhydrid (Franke, *M.* **17**, 675). — Entsteht neben Diisopropylketon bei 3-tägigem Stehen der mit 29 g $KMnO_4$ (gelöst in 2 L. Wasser) versetzten Lösung von 20 g 2,2,4-Trimethylpentandiol (1,3) in 2 L. Wasser (Franke, *M.* **17**, 91). — 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,03 g. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,00220 (Szyszkowski, *Ж.* **28**, 669; *Ph. Ch.* **22**, 175). Beim Kochen mit H_2SO_4 (1:2) entsteht das Anhydrid der entsprechenden γ-Oxysäure (s. unten sub Nr. 16); beim Erhitzen mit H_2SO_4 oberhalb 160° entsteht noch Dimethylisopropyläthylen (R., *Ж.* **28**, 25). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Diisopropylketon. Bei 7-stdg. Erhitzen mit HJ auf 150° entsteht ein gegen 165° siedendes Jodür $C_8H_{15}J$ (?). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen (R., *Ж.* **28**, 25). — Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sehr zersetzlich (Fr.). — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet). Pulver. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3.C_2H_5$. Gelbliches Oel. Kp_{140}: 160°. $Kp_{738,5}$: 221° bis 222° (Reformatsky). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

16) ***2,2,4-Trimethylpentanol(4)-Säure(1)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$.

Anhydrid $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2C.CH_2.C(CH_3)_2.CO$ (Ring über O). *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von α-Dimethyl-β-Isopropyläthylenmilchsäure (s. o. Nr. 15) mit H_2SO_4 (1:5) auf 160° (R., *B.* **28**, 2844; vgl. *J. pr.* [2] **54**, 477). Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung und Umschütteln) einer conc. wässerigen Lösung von 10 g $KMnO_4$ zu in 1 L. Schwefelsäure (1:20) suspendirtem Tetramethyltetramethylenoxyd (Franke, *M.* **17**, 94). Man destillirt nach 3 Stunden mit Wasserdampf. — Feine Nadeln (aus Wasser). Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 53,5—54,5° Kp: 209—211° (R.). Kp: 205° (corr.) (Fr.). Riecht campherartig. Flüchtig.

*Identisch mit dem *Anhydrid von Gorbow, Kessler (Hptw. Bd. I, S. 577, Nr. 14)?*

17) ***2-Methylheptanol(5)-Säure(7), β-Oxyisooktylsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben αβ-Isooktensäure bei 30-stdg. Kochen von 1 Thl. βγ-Isooktensäure mit 10 Thln. Natronlauge von 15% (Fittig, Weil, *A.* **283**, 287). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von β-Bromisooktylsäure mit 15 Thln. Wasser (F., W.). — Seideglänzende Nadeln (aus CS_2 + Ligroïn). Schmelzp.: 36—37°. Leicht löslich in Wasser, fast in jedem Verhältnisse löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen αβ- und βγ-Isooktensäure. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Glänzende Schüppchen (aus heissem Wasser).

18) ***α-Isopropyl-γ-Oxyvaleriansäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Hexanol(5)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH[CH(CH_3)_2].CO_2H$.

Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. *B.* Wie Aethylvalerolacton (s. S. 229) (Hjelt, *B.* **29**, 1857). — Kp: 224°.

19) ***γ-Dimethyl-δ-Oxycapronsäure, 3,3-Dimethylpentanol(2)-Säure(6)*** $CH_3.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, γ-Dimethyl-δ-Caprolacton $C_8H_{14}O_2$. *B.* Durch Natriumamalgam aus γ-Dimethyl-γ-Acetylbuttersäure (Perkin, *Soc.* **73**, 846). — Nach Campher riechendes Oel. Kp: 239—241°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer in Sodalösung.

20) ***β-Methyl-Tertiärbutyläthylenmilchsäure, 2,2,3-Trimethyl-Pentanol(3)-Säure(5)*** $(CH_3)(C_4H_9)C(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Methyl-tertiärbutylallylcarbinol durch Oxydation mit überschüssigem $KMnO_4$ (4 At.Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. des Alkohols) (Gnedin, *J. pr.* [2] **57**, 110—111). — $Ag.C_8H_{15}O_3$. Feine weisse Kryställchen.

8. * Säuren $C_9H_{18}O_3$ (*S. 577*).

5) ***β-Oxynonansäure, Nonanol(3)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Hexylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* **27**, 2736). — Nadeln. Schmelzp.: 48—51°. — $Ag.C_9H_{17}O_3$. Nadeln.

6) ***α-Dimethyl-β-Isobutyläthylenmilchsäure, 2,2,5-Trimethyl-Hexanol(3)-Säure(1)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht neben Isobutyraldehyd bei 7-tägigem Stehen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 1 Mol.-Gew. α-Bromisobuttersäureäthylester mit Zink (KUKULESKO, *Ж.* **28**, 294). — Täfelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 81°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00147 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 175). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1.5 Thl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation mit Schwefelsäure (1:1), theilweise auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 100°, in H_2O und das Anhydrid $C_9H_{16}O_2$ der entsprechenden γ-Oxysäure (s. u. sub Nr. 7). — $K.C_9H_{17}O_3 + 2H_2O$. Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Kleine glänzende Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Dieselbe (?) Säure entsteht durch Oxydation des Glykols $C_9H_{20}O_2$ mit Permanganat bei 10-tägigem Stehenlassen (LILIENFELD, TAUSS, *M.* **19**, 62). — Weisser Krystallkuchen. Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Giebt bei der Oxydation mit saurer Permanganatlösung Isobuttersäure und Isovaleriansäure. — $Ag.C_9H_{17}O_3$. Weisse Blättchen.

7) ***2,2,5-Trimethyl-Hexanol(4)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$.

Anhydrid $C_9H_{16}O_2 = \begin{array}{c}(CH_3)_2CH.CH.CH_2.C(CH_3)_2\\ O\text{———}CO\end{array}$. *B.* Bei der Destillation der entsprechenden β-Oxysäure (s. o. sub Nr. 6) mit Schwefelsäure (1:1) (KUKULESKO, *Ж.* **28**, 297). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{742}: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser.

8) ***α-Oxy-β-Isoamylisobuttersäure, 2,6-Dimethyl-Heptanol(2)-Säure(1)*** $C_5H_{11}.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Isoamylacetoncyanhydrins (AUDEN, PERKIN, ROSE, *P. Ch. S.* Nr. 212; AUWERS, *B.* **32**, 2574). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 66° (A., P., R.); 77° (A.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, wenig in Wasser. — $Ag.\bar{A}$..

Methylester $C_{10}H_{20}O_3 = C_9H_{17}O_3.CH_3$. Flüssig. Kp_{43}: 127°. Kp_{760}: 215° (A.).

9) ***α-Isoamyl-β-Oxybuttersäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanol(6)*** $CH_3.CH(OH).CH(C_5H_{11})CO_2H$. *B.* Bei der Reduction von α-Isoamylacetessigester mit Natriumamalgam (A., P., R., *P. Ch. S.* Nr. 212). — Giebt beim Destilliren α-Isoamylcrotonsäure.

9. * Säuren $C_{10}H_{20}O_3$ (*S. 578*).

1) * ***γ-Oxydekylsäure, Dekanol(4)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 578*).

* Anhydrid, Hexylbutyrolacton $C_{10}H_{18}O_2$ (*S. 578*). *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von Ketoximoxystearinsäure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure auf 190° (GOLDSOBEL, *B.* **27**, 3126).

2) * ***α-Isopropyl-β-Isobutyrylhydracrylsäure*** von WOHLBRÜCK und HANTZSCH (*S. 578*). Die Säure muss eine andere Constitution haben: vgl. KOHN, *M.* **18**, 194; siehe unten Nr. 4.

3) ***2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure(8)*** $CH_3.CH(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 47 g 2,6-Dimethyloktanon(3)-Säure(8), gelöst in 600 g heissem, absolutem Alkohol, mit 80 g zerschnittenem Natrium (BAEYER, ÖHLER, *B.* **29**, 29). — Syrup. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und das Anhydrid $C_{10}H_{18}O_2$. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ β-Methyladipinsäure. — $Ag.C_{10}H_{19}O_3$. Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

Anhydrid $C_{10}H_{18}O_2$. *B.* Beim Destilliren im Vacuum von 2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure(8) (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 30). — Flüssig. Kp_{25}: 155—165°.

4) ***2,6-Dimethyl-3-Methylsäureheptanol(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH.[CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Valeraldols mit Permanganat (KOHN, *M.* **18**, 195). — Schmelzp.: 56°. Nicht identisch mit der Säure von HANTZSCH und WOHLBRÜCK (s. Hptw. Bd. I, S. 578, Nr. 2), welcher eine andere Constitution zukommen muss.

5) ***Diisobutylglykolsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäureheptanol(4)*** $(C_4H_9)_2C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch kalte alkalische Isovaleroïnlösung,

neben Valeriansäure (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1224). Durch Behandlung des α-Bromdiisobutylessigsäureesters mit Aetzkali (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 66). — Biegsame, fettglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119,5—120° (B., KL.); 123—124° (BE., P.). Sublimirt leicht. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Petroleumäther, schwer in kaltem Petroleumäther.

9a. α-Dimethyl-β-Oxypelargonsäure, 2,2-Dimethyl-Nonanol(3)-Säure(l) $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei achttägigem Stehen, anfangs unter Kühlung, von 40 g Oenanthol mit 72 g Bromisobuttersäureester und frisch ausgeglühtem, granulirtem Zink (BARILOWICZ, *Ж.* **28**, 360). — Syrup. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,0019 (SZYSZKOWSKI, *Ж.* **28**, 667; *Ph. Ch.* **22**, 175). Sehr wenig löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, wie auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff von 80% auf 100°, oder mit P_2O_5 auf 125° in Wasser und das Lacton $C_{11}H_{20}O_2$. — $Na.C_{11}H_{21}O_3 + 9H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 94—97°. Schmelzpunkt: 145—147° (wasserfrei). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Krystalldrusen. Schwerlöslich in Wasser, leicht in Aether. — $Cu.\bar{A}_2$. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Ligroïn.

10. *Säuren $C_{12}H_{24}O_3$ (*S. 578*).

2) ***Oxylaurinsäure*** $C_{11}H_{22}(OH).CO_2H$. *B.* Neben Dekylensäure aus Purginsäure durch Spaltung mit alkoholischer Salzsäure (HOEHNEL, *C.* **1897** I, 419). — Fast farblose, feinblättrige Masse. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methylester $C_{13}H_{26}O_3 = C_{12}H_{23}O_3.CH_3$. Gelbliche, bei —25° fest werdende Flüssigkeit (H.).

11a. Säuren $C_{15}H_{30}O_3$.

1) ***Oxypentadekylsäure.*** *B.* Entsteht neben Methyläthylessigsäure und Glykose durch Lösen von Convolvulin in Barytwasser und Kochen der von Baryt wieder befreiten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (TAVERNE, *R.* **13**, 202). Durch Spaltung von Convolvulinsäure mit verdünnter Schwefelsäure beim Durchleiten von überhitztem Wasserdampf: $C_{45}H_{80}O_{28} + 5H_2O = 5C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{30}O_3$ (HOEHNEL, *C.* **1897** I, 419). Wird durch fractionirte Fällung mittels Baryumacetat aus alkoholischer Lösung gereinigt. — Nädelchen aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 50,5° (T.); 51,5° (H.). Sehr wenig löslich in kaltem Petroleumäther, leicht in Ligroïn, Petroleumäther und Aether. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung oder mit HNO_3 entsteht d-Methyläthylessigsäure und eine zweibasische Säure $C_7H_{12}O_4$. Durch Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff entstehen Verbindungen $C_{15}H_{29}BrO_2$ und $C_{15}H_{29}ClO_2$. — $Ba\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{16}H_{32}O_3 = C_{15}H_{29}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 33,5°. Kp_{15}: 206—208° (T.).

Aethylester $C_{17}H_{34}O_3 = C_{15}H_{29}O_3.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 22,5° (HOEHNEL).

2) ***Oxypentadekylsäure.*** *V.* In kleiner Menge an Alkohol gebunden im Oel der Wurzel von Angelica Archangelica (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1813). Man verseift die höher siedenden Theile des Oels durch alkoholische Kalilauge. — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von Natriumamalgam und durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr nicht verändert. — $Ba(C_{15}H_{29}O_3)_2$. Pulveriger Niederschlag.

Acetyloxypentadekylsäure $C_{17}H_{32}O_4 = C_{15}H_{29}(C_2H_3O)O_3$. *B.* Aus Oxypentadekylsäure und Acetylchlorid (C., S., *B.* **29**, 1815). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59°.

12. *Säuren $C_{16}H_{32}O_3$ (*S. 579*).

3) ***Jalapinolsäure*** $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH(OH).C_{10}H_{20}.CO_2H$ (*s. auch Hauptwerk Bd. III, S. 595*). *B.* Durch Hydrolyse des sog. „falschen Jalapenharzes“ (KROMER, *J. pr.* [2] **57**, 448—466). — Schmelzp.: 67—68°. Optisch inactiv. Wird bei längerer Einwirkung von Brom in Eisessig oder Chloroform substituirt. HJ reducirt zu einer Hexadekylsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Kaliumpermanganat oxydirt in alkalischer Lösung zu Methyläthylessigsäure, Sebacinsäure und einer (ihr isomeren?) Säure. — $Ag.C_{16}H_{31}O_3$.

Methylester $C_{17}H_{34}O_3 = C_{16}H_{31}O_3.CH_3$. *B.* 100 g der Säure werden in der zweifachen Menge Alkohol gelöst und unter Eiskühlung trockener HCl eingeleitet (KROMER, *J. pr.* [2] **57**, 450). — Blättchen. Schmelzp.: 50—51°. Erstarrungspunkt: 43—42°.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3.C_2H_5$. Derbe, nadelförmige, centimerlange Gebilde. Schmelzp.: 47—48°. Erstarrungspunkt: 41—40° (KROMER, *J. pr.* [2] **57**, 450).

Acetylderivat des Aethylesters $C_{20}H_{38}O_4 = C_{15}H_{30}(O.C_2H_3O)CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Jalapinolsäureäthylesters mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 180° (KROMER, *J. pr.* [2] **57**, 451). — Hellgelbe, ölige Masse. Kp_{50}: 224—225°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4) ***Lanopalminsäure.*** *V.* An Alkohole gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIPSCHÜTZ, *B.* **29**, 2891). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht in Alkohol u. s. w. Die geschmolzene Säure emulgirt sich mit Wasser.

14. *Säuren $C_{18}H_{36}O_3$ (*S. 579*).

2) ****Oxystearinsäure*** (*S. 579*). Die Säure entsteht auch aus Elaïdinsäure durch concentrirte Schwefelsäure und Kochen der Producte mit alkoholischem Kali (TSCHERBAKOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] **57**, 27).

3) ****Oxystearinsäure*** (*S. 580*).
* **Anhydrid (Stearolacton)** $C_{18}H_{34}O_2$ (*S. 580*). {*B.* .... (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 84)} Vgl. auch DAVID, *C. r.* **124**, 466.

4) ***Isonitroso-Derivat der Oktodekanol(12)-Säure(1)*** = Oxim der Ketooxystearinsäure *s. Spl. zu Bd. I, S. 690.*

* **Säuren** $C_{18}H_{34}O_3Br_2$ (*S. 580*). 3) ***Bromverbindung der flüssigen Säure*** $C_{17}H_{32}(OH).CO_2H$ ***aus Quittensamenöl.*** *B.* Zu 1 g der flüssigen Säure, gelöst in 20 ccm Petroleumäther, wird 1 g Brom in 20 ccm Petroleumäther zugesetzt (HERRMANN, *Ar.* **237**, 366). — Silberglänzende Nadeln aus warmem Petroleumäther. Schmelzp.: 108°.

14a. α-Oxyarachinsäure, Eikosanol(2)-Säure(1) $C_{20}H_{40}O_3 = CH_3.(CH_2)_{17}.CH(OH).CO_2H$.

B. Bei 20 stdg. Kochen von α-Bromarachinsäure, gelöst in Alkohol, mit conc. alkoholischer Natronlauge (BACZEWSKI, *M.* **17**, 534). — Seideglänzende Blättchen (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroïn. — $Na.C_{20}H_{39}O_3$. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.
Methylester $C_{21}H_{42}O_3 = C_{20}H_{39}O_3.CH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 62—64° (BACZEWSKI). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.
Aethylester $C_{22}H_{44}O_3 = C_{20}H_{39}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 62—66° (BACZEWSKI).

Aethylätheroxyarachinsäure $C_{22}H_{44}O_3 = (C_2H_5O).C_{20}H_{39}O_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 8 g α-Bromarachinsäure, gelöst in absolutem Alkohol mit 0,9 g Natrium (BACZEWSKI, *M.* **17**, 537). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 53—56°. — $Na.C_{22}H_{43}O_3$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.
Aethylester $C_{24}H_{48}O_3 = C_{22}H_{43}O_3.C_2H_5$ (bei 100°). *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. α-Bromarachinsäureäthylester mit 1 Mol.-Gewicht Natriumäthylat und Alkohol (B.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 35—37°.

15a. α-Oxybehensäure $C_{22}H_{44}O_3$.

B. Aus Brombehensäure und 50%iger wässeriger Kalilauge bei 130° (FILETI, *G.* **27** II, 298). — Schmelzp.: 96—97°. Schwer löslich in leichtsiedendem Petroleumäther, leicht in hochsiedendem Petroleumäther.
Aethylester $C_{24}H_{48}O_3 = C_{22}H_{43}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 70—71° (F.).

α-Aethoxybehensäure $C_{24}H_{48}O_3 = C_2H_5O.C_{22}H_{43}O_2$. *B.* Aus Brombehensäure und alkoholischem KOH neben etwas Oxybehensäure (F.). — Schmelzp.: 60°.

15b. Oxycerotinsäure $C_{26}H_{52}O_3$.

B. Beim Kochen von Bromcerotinsäure mit alkoholischem Kali (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 227). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 86,5°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Benzol.
Anhydrid $C_{26}H_{50}O_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 200° (MARIE). — Amorph. Schmelzp.: 76—77°.

15c. Oxycerotinsäure $C_{27}H_{54}O_3$.

V. An Alkohole gebunden in den Cocablättern (HESSE, *A.* **271**, 222). — Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Cerotolsäure (S. 208).

15d. Oxymelissinsäure $C_{30}H_{60}O_3$.

B. Beim Kochen von Brommelissinsäure mit alkoholischem Kali (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 233). — Sehr feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 96,5°.

B. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 580—614*).

Lactone ungesättigter γ-Oxysäuren entstehen bei der Destillation der Lactone von βγ-Dioxysäuren: R.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO.OH = R.CH.CH(OH).CH_2.CO + H_2O = R.C:CH.CH_2.CO + $2H_2O$ (Fittig, *A.* **283**, 57).

Ketonsäuren entstehen in Form ihrer Ester aus den Esterchloriden zweibasischer Säuren durch Einwirkung von Zinkmethyl: 2Cl.CO.C .... CO_2.R + $Zn(CH_3)_2$ = $2CH_3$.CO.C .... CO_2R + $ZnCl_2$ (Blaise, *Bl.* [3] **21**, 641). — γ-Ketonsäuren entstehen durch Umlagerung aus βγ-ungesättigten α-Oxysäuren beim Kochen mit Salzsäure, z. B.: CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H ➤ CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H (Fittig, *A.* **299**, 1). — γ-Ketonsäuren entstehen auch beim Kochen der Anhydride von ungesättigten γ-Oxysäuren mit Natronlauge R.C:CH.CH_2.CO + NaOH = R.CO.CH_2.CH_2.CO_2Na.

In Gegenwart von Kalk verbinden sich Ketonsäuren mit Formaldehyd zu mehratomigen Oxysäuren CH_3.CO.COOH + $3CH_2O$ + H_2 = $(CH_2.OH)_3$C.CH(OH).COOH (Tollens, *A.* **276**, 83).

Isomere, ungesättigte Oxysäuren und gesättigte Ketonsäuren von entsprechender Stellung stehen zu einander im Verhältniss der Tautomerie, z. B. CH_3.C(OH):CH.CO_2H und CH_3.CO.CH_2.CO_2H; die Oxysäuren können als die „Enolformen" (Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 123) der Ketonsäuren bezeichnet werden. Nach Schiff (*B.* **31**, 602) werden Enolformen von Ketonsäuren bezw. deren Estern durch Zusatz geringer Mengen Piperidin in Ketoformen, letztere durch Berührung mit geringen Mengen Na-Aethylat in Enolformen umgewandelt.

{Die monalkylirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsproducte .... Beim Erhitzen der zweifach gebromten Ester mit Alkalien entstehen zweibasische ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$} (*S. 582*). Zur Erklärung dieses Vorganges s. Ssemenow, *Ж.* **30**, 1009; *C.* **1899** I, 781; Conrad, *B.* **32**, 1005.

Glyoxylsäure CHO.CO_2H, *s. Hptw. Bd. I, S. 629 u. Spl. dazu.*

I. *Chloräthanalsäure C_2HO_3Cl = CClO.CO_2H (*S. 583*).

*Aethylester $C_4H_5O_3Cl$ = C_2ClO_3.C_2H_5 (*S. 583*). Zerfällt beim Durchleiten durch ein auf 200° erhitztes Rohr in CO und Chlorameisensäureester (Grassi, *G.* **27** I, 32).

2. *Säuren $C_3H_4O_3$ (*S. 584—588*).

1) ***β-Oxyacrylsäure, Propen(1)-ol(1)-Säure(3), (Formylessigsäure)*** CH(OH):CH.CO_2H (*S. 584*). Das Natriumsalz des Aethylesters giebt mit Phenylcarbonimid die Verbindung CHO.CH($CO_2C_2H_5$).CO.NH.C_6H_5 (Schmelzp.: 51—52°) (Michael, *B.* **29**, 1794). Hydrazinhydrat erzeugt Pyrazolon.

β-Aethoxyacrylsäure $C_5H_8O_3$ = CH(OC_2H_5):CH.CO_2H. *Die im Hauptwerk S. 584 Z. 4 v. u. als Aethyläthersäure der α-Oxyacrylsäure beschriebene Verbindung von Merz und Otto ist wahrscheinlich β-Aethoxyacrylsäure* (Claisen, *B.* **31**, 1020).

β-Carbäthoxyacrylsäureäthylester $C_8H_{12}O_5$ = CH(O.CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5. *B.* Man lässt 51 g Natriumformylessigsäureäthylester, vertheilt in 200 ccm absolutem Aether, 12 Stunden lang mit 40 g Cl.CO_2.C_2H_5 stehen (Nef, *A.* **276**, 216). — Oel. Kp_{25}: 135° (i. D.). Unverändert löslich in conc. HNO_3. Liefert mit Brom ein Dibromid.

S. 584, Z. 29 v. o. statt: „46°" lies: „46 mm".

2) ****Oxyacrylsäure (Glycidsäure)*** CH_2.CH.CO_2H (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH) (*S. 584*).

α-Aethoxyacrylsäure $C_5H_8O_3$ = CH_2:C(OC_2H_5).CO_2H (*nicht identisch mit der *Säure von Otto und Merz [S. 584, Z. 4 v. u.], welche wahrscheinlich die β-Aethoxyacrylsäure ist*). *B.* Durch Verseifung ihres Aethylesters (s. u.) (Claisen, *B.* **31**, 1020). — Krystalle. Schmelzp.: 62°.

Aethylester $C_7H_{12}O_3$ = CH_2:C(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf das Acetal des Brenztraubensäureesters bei Gegenwart von Pyridin oder Chinolin (Claisen, *B.* **31**, 1020). — Flüssig. Kp: 180°.

3) ****Brenztraubensäure, Propanonsäure*** CH_3.CO.CO_2H (*S. 585*). *Darst.* Man erhitzt im Oelbade auf 230° ein inniges Gemisch von je 350 g Weinsäure mit 550 g $KHSO_4$ ({Erlenmeyer, *B.* **14**, 321; Döbner, *A.* **242**, 269}; Simon, *Bl.* [3] **13**, 335). Das Destillat wird im Vacuum fractionirt. — Die völlig reine Säure erstarrt im Kältegemisch.

Schmelzp.: 13,6° (SIMON). Kp_{10}: 65°. D^4: 1,2881. D^{25}: 1,2649. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **61**, 836. Lösungs- und Neutralisations-Wärme: SIMON, *Bl.* [3] **9**, 112. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140). — Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. Brenztraubensäure färbt ätherische $FeCl_3$-Lösung deutlich roth (GAZZAROLLI-TURNLACKH, *M.* **20**, 478). — Brenztraubensäure verwandelt sich beim Stehen langsam in eine zweibasische Säure $C_6H_8O_5$ vom Schmelzp.: 116—117° (WOLFF, *A.* **305**, 156). — Die Salze der Brenztraubensäure gehen spontan in kalter, wässeriger Lösung, rascher bei Gegenwart bestimmter Condensationsmittel wie KCN, Aetzkali, Baryt, Ammoniak, Zink- und Bleisalzen (namentlich Acetaten) in Salze der Parabrenztraubensäure $C_6H_8O_6$ (s. Spl. zu S. 809) über (*vgl. Hptw. S. 586, Z. 11 v. o.*). Bei Verwendung kleiner Mengen Condensationsmittel bilden sich die neutralen, durch grössere Mengen die basischen parabrenztraubensauren Salze (W.). — Beim Erwärmen mit Barytwasser (*vgl. Hptw. S. 586, Z. 3 v. o.*) oder Natronlauge liefert Brenztraubensäure neben Oxalsäure die dreibasische Methyldihydrotrimesinsäure $C_{10}H_{10}O_6$, die durch Abspaltung von CO_2 und Wasserstoff in Uvitinsäure übergeht (W., *A.* **305**, 127). Beim Kochen mit conc. Natronlauge entsteht Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* **288**, 137). — {Beim Sättigen von wässeriger Brenztraubensäure mit H_2S entsteht α-Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$. Giebt man zu dieser Lösung conc. HCl und lässt stehen, so wandelt sich die Anfangs ölige gefällte α-Thiomilchsäure} in Trithiodilaktylsäure $C_6H_{10}O_4S_3$ um (LOVÉN, *J. pr.* [2] **47**, 174) (*vgl. Hptw. S. 585, Z. 25 v. u.*). — Mit Paraformaldehyd und Vitriolöl entstehen Tetramethylen-1,3-Dioxalylsäure und eine Säure vom Schmelzp.: 284° bis 286,5° (KALTWASSER, *B.* **29**, 2281). Condensirt sich mit Aceton in Gegenwart von conc. Schwefelsäure zu Acetondibrenztraubensäure $C_9H_{10}O_5$ (DOEBNER, *B.* **31**, 681). — Brenztraubensäure, in Aether gelöst, liefert mit Anilin Anilbrenztraubensäure $C_9H_9O_2N$, Aniluvitonsäure $C_{11}H_9O_2N$ und einen Körper vom Schmelzp.: 188—190° (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 336) (*vgl. Hptw. S. 585, Z. 3 v. u.*). Ebenso verhalten sich andere primäre Basen (Toluidin, β-Naphtylamin), während mit α-Naphtylamin keine Reaction erfolgt. Durch Reaction mit Anilinbasen (oder paraalkylirten Anilinbasen) und Formaldehyd entstehen die „Hydroglauconinsäuren", wie $CH\left[C_6H_3{<}\begin{matrix}NH\text{———}CH(CH_3)\\ C(CO_2H){:}CH\end{matrix}\right]_3$, bezw. ihre Oxydationsproducte: die „Glauconinsäuren" (DOEBNER, *B.* **31**, 686). Brenztraubensäure vereinigt sich mit Benzalanilin in Benzollösung zu einem Diphenyl-Diketo-Dihydropyrrol (R. SCHIFF, GIGLI, *B.* **31**, 1310).

Reaction. Eine mit KOH versetzte Lösung giebt mit conc. Nitroprussidnatrium-Lösung violette Färbung; desgleichen die Salze und die Ester der Säure. Wird NH_3 statt KOH angewandt, so bildet sich eine für die Säure charakteristische violettblaue Färbung, welche mit KOH in Dunkelroth, mit Essigsäure in Blau übergeht (SIMON, *C. r.* **125**, 534).

*Aethylester $C_5H_8O_3 = C_3H_3O_3.C_2H_5$ (*S. 586*). *Darst.* Man kocht einige Stunden lang 1 Mol.-Gew. krystallisirte Brenztraubensäure mit 1 Mol.-Gew. absolutem Alkohol und fractionirt dann im Vacuum (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 477; vgl. {BÖTTINGER, *B.* **14**, 317}; GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 377). — Kp: 155°. Kp_{18-20}: 66°. D^{14}: 1,080 (SIMON, vgl. STEUDE, *A.* **261**, 25). — Anilin wirkt lebhaft ein unter Bildung des Esters $C_{20}H_{20}O_3N_2$. Bleibt der mit HCl-Gas gesättigte Ester 14 Tage stehen, so entsteht 2-Methyl-Penten(2)-on(4)-Disäureester $C_6H_4O_5(C_2H_5)_2$.

Isoamylester $C_8H_{14}O_3 = C_3H_3O_3.C_5H_{11}$. Kp: 185°. Kp_{14}: 86°. D^{17}: 0,978 (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 481).

l-Amylester $C_8H_{14}O_3 = C_3H_3O_3.C_5H_{11}$. Kp: 185—186°. Kp_{16}: 85—86°. D^{17}: 0,984. $[\alpha]_D$: 3,25°. n_D: 1,42062 (SIMON, *Bl.* [3] **11**, 765).

Allylester $C_6H_8O_3 = C_3H_3O_3.C_3H_5$. Kp: 165°. Kp_{14}: 65°. $D^{17,5}$: 1,082 (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 482).

Trichlorbrenztraubensäure $C_3H_3O_4Cl_3 = CCl_3.CO.CO_2H + H_2O$ *s. Trichlor-αα-Glycerinsäure, Hptw. Bd. I, S. 632.*

3. *Säuren $C_4H_6O_3$ (*S. 588—597*).

3) *β-*Oxyisocrotonsäure, Buten(2)-ol(3)-Säure(1)* $CH_3.C(OH){:}CH.CO_2H$ (*S. 589*) (Enolform der Acetessigsäure).

*Methyläthersäure $C_5H_8O_3 = CH_3.O.C_3H_4.CO_2H$ (*S. 589*). *Ist wahrscheinlich die Trans-Modification* $\begin{matrix}CH_3.C.OCH_3\\ ::\\ H.C.CO_2H\end{matrix}$ (v. PECHMANN, *B.* **28**, 1628).

β-Methoxy-cis-Crotonsäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = \begin{matrix}CH_3O.C.CH_3\\ ::\\ H.C.CO.OC_2H_5\end{matrix}$. *Verschieden von dem Ester von Euke im Hptw. Bd. I. S. 589 Z. 24 v. o.* B. Bei 1—2tägigem Stehen

eines Gemisches aus 12 g Acetessigester mit der ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 20 ccm Nitrosomethylurethan) (PECHMANN, *B.* **28**, 1627). — Oel. Kp_{72}: 187—188°. Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge β-Methoxy-trans-Crotonsäure.

* **Aethyläthersäure** $C_6H_{10}O_3 = CH_3.C(OC_2H_5):CH.CO_2H$ (*S.* 589). Schmelzp.: 141° (NEF, *A.* **276**, 234).

* **Aethylester** $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ (*S.* 589). *B.* Man leitet 10 Minuten lang bei —10° trockenes HCl-Gas in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigsäureester und 12 Mol.-Gew. absolutem Alkohol ein und lässt 48 Stunden stehen (CURTISS, *Am.* **17**, 437). Aus Acetessigester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid (Höchster Farbwerke D.R.P. 80739; *B.* **28** Ref., 662). — Schmelzp.: 31°. Kp: 199—200°. D^{30}: 0,9788. D^{40}: 0,9723. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,43 (PERKIN, *Soc.* **65**, 826).

Essigsäureester, β-Acetyloxyisocrotonsäure $C_6H_8O_4 = CH_3.C(O.CO.CH_3):CH.CO_2H$, *s. Spl. zu S. 692.*

Kohlensäureester, Acetessigkohlensäure $C_5H_6O_5 = CH_3.C(O.CO_2H):CH.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. I, S. 763 und Spl. dazu.*

5) **β-Methylglycidsäure* $CH_3.CH.CH.CO_2H$ (mit —O— Brücke) (*S.* 590). Neutralisationswärme: PISARJEWSKY, *Ж.* **29**, 343; *C.* **1897** II, 170. — Elektrolyse: PISARJEWSKY, *Ж.* **29**, 338; *C.* **1897** II, 339.

10) * ***Acetylessigsäure, Butanon(3)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.C(OH):CH.CO_2H$ (*S.* 591—597). *Derivate, welche von der Enolform $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$ herzuleiten sind, s. unter β-Oxyisocrotonsäure Hptw. Bd. I, S. 589 Nr. 3 und Spl. dazu.*

* **Methylester** $C_5H_8O_3 = C_4H_5O_3.CH_3$ (*S.* 591). D^4: 1,0917. D^{15}: 1,0809. D^{25}: 1,0724. Magnetisches Drehungsvermögen: 5,376 (PERKIN, *Soc.* **65**, 826). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Mol. Verbrennungswärme: 594,0 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029).

* **Aethylester** $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$ (*S.* 591—594). Zur Tautomerisation des Acetessigesters vgl.: SCHIFF, *B.* **31**, 603; SCHAUM, *B.* **31**, 1964. — Die Bildung aus Essigester ist durch die Gleichungen: $CH_3.CO.O.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = CH_3.C{(ONa) \atop (O.C_2H_5)_2}$; $CH_3.C(ONa)(O.C_2H_5)_2 + CH_3.CO_2.C_2H_5 = CH_3.C(O.Na):CH.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5OH$ zu erklären (CLAISEN, *A.* **297**, 92).

Erstarrt nicht bei —80° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 25). $D^{16,3}$: 1,0307; D^{91}: 0,9839. $D^{20}{}_4$: 1,0282, unmittelbar nach der Destillation ist die Dichte etwas geringer (SCHAUM). Specifisches Gewicht von Acetessigester-Lösungen und Aenderung desselben beim Stehen: J. TRAUBE, *B.* **29**, 1719. Brechungsexponent n_D: 1,41937 (SCH.). Neutralisationswärme: FORCRAND, *Bl.* [3] **11**, 921. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* **24**, 2030. Absorbirt elektrische Schwingungen nicht (DRUDE, *B.* **30**, 951). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Magnetisches Drehungsvermögen: 6,50 bei 16,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1236).

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. — Beim Chloriren entsteht ausschliesslich α-Chloracetessigester, beim Bromiren entsteht zunächst α-Bromacetessigester, der beim Stehen in γ-Bromacetessigester übergeht. Das Kupfersalz liefert mit Brom ausschliesslich α-Bromacetessigester. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von Acetessigester und absolutem Alkohol entsteht β-Aethoxycrotonsäureester $C_8H_{14}O_3$ (Z. 6 v. o.). — Beim Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Lösungen von Acetessigester entstehen durch Addition von 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Cyan Cyanimidoacetylpropionester (Spl. zu S. 1226) bezw. Diimidodiacetyladipinsäureester (Spl. zu S. 867) (TRAUBE, *B.* **31**, 2938). — Das Natriumsalz absorbirt in Gegenwart von Natriumäthylat Stickoxyd und erzeugt das Natriumsalz des Isonitraminacetessigesters (Spl. zu S. 1216) (TR., *B.* **27**, 1507; **28**, 1789). — Acetessigester zerfällt bei mehrtägigem Stehen mit Salpetersäure (D: 1,2) in Wasser und CO_2. Nebenbei entstehen Spuren von Essigsäure und Oxalsäure (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2684). Mit HNO_3 (D: 1,4) entstehen Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester (s. S. 181) und Essigester-Nitrolsäure (s. S. 187). Beim Eintröpfeln von rauchender HNO_3 in Acetessigester entsteht Peroxydiisonitrosobernsteinsäurediäthylester (BECKH, *B.* **30**, 152). — Mit 2 Mol.-Gew. salpetriger Säure entsteht syn-Isonitrosoacetessigester, mit 1 Mol.-Gew. HNO_2 anti-Isonitrosoacetessigester (s. S. 239). — Die Spaltung des Acetessigesters durch Alkali geht viel rascher vor sich, als diejenige des Dimethylacetessigesters (E. FISCHER, *B.* **31**, 3275).

Diazomethan erzeugt β-Methoxy-cis-Crotonsäureäthylester (S. 236) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 1626). — Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natronlauge entsteht β-Acetoxyisocrotonsäureester $C_6H_7O_4.C_2H_5$ und Diacetessigester. — Das Natriumsalz liefert mit

Acrylsäureester α-Acetylglutarsäureester. — Beim Versetzen des Natriumsalzes mit α-Chlorcrotonsäureester entsteht Aceto-β-Butylendicarbonsäureester (RUHEMANN, *Soc.* 71, 324). — Aus Natriumacetessigester und Chlormaleïnsäureester (oder Chlorfumarsäureester) entsteht Acetoaconitsäureester. — Acetessigester kann mit Aldehyden durch primäre oder secundäre organische Basen im Verhältniss von 1 Mol.-Gew. Aldehyd mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester zu Verbindungen, wie Aethylidenacetessigester, condensirt werden (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 730; D.R.P. 94132; *C.* 1898 I, 228). Mit Benzaldehyd und alkoholischem NH_3 entstehen in der Kälte Hydrobenzacetessigesterimid und Hydrophenyllutidindicarbonsäureester, beim Erwärmen dagegen entsteht nur Hydrophenyllutidindicarbonsäureester. Mit Benzaldehyd und wenig Piperidin entsteht unterhalb —5° Benzylidenacetessigester, bei höherer Temperatur dagegen Benzylidendiacetessigester (KNOEVENAGEL, *B.* 29, 172; 31, 730). Vereinigt sich mit Benzalanilin zu einer Verbindung $C_{19}H_{21}O_3N$, die sich in drei Formen isoliren lässt (SCHIFF, *B.* 31, 205). — Beim Stehen eines mit HCl gesättigten Gemenges von Acetessigsäureester und Aceton entsteht Isopropylidenacetessigester. Natriumacetessigester liefert mit Benzylidenaceton den Ester $C_{16}H_{15}O_2.CO_2.C_2H_5$. — Reaction des Cu- und Na-Salzes mit Alkyl- bezw. Alkylen-Sulfocyanaten: KOHLER, *Am.* 22, 67. — Acetessigester liefert mit Benzylamin zwei isomere β-Benzylaminocrotonsäureester (MÖHLAU, v. HORNBOSTEL, *B.* 27, 3376; vgl. *B.* 30, 3003). — Das Kupfersalz liefert mit Benzoylchlorid die Aethylester der Acetylessigsäure, α-Benzoyl-β-Oxyisocrotonsäure, Dibenzoylacetylessigsäure und der β-Benzoyloxyisocrotonsäure. — Ueber Anlagerung des Acetessigesters an Δ^1-Dihydro-α-Naphtoësäureester vgl. RABE, *B.* 31, 1896.

S. 593, Z. 24 v. o. statt: „$C_9H_{12}N_2O_3$" lies: „$C_7H_{12}N_2O_3$".
S. 593, Z. 10 v. u. statt: „$C_{16}H_{23}NO_4$" lies: „$C_{16}H_{21}NO_4$".

*Metallsalze (*S. 594*). *$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$ (*S. 594*). Darstellung nach HARROW: FORCRAND, *A. ch.* [7] 5, 409. Hält 1 Mol.-Gew. H_2O. Lösungs- und Bildungswärme: F.. Nach den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmung (durch Siedepunktserhöhung) ist in alkoholischer Lösung die Mononatriumverbindung beständig, die Dinatriumverbindung dagegen in erstere und Na-Aethylat zerfallen (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* 32, 1876). — $Hg.C_6H_8O_3$. *B.* Durch Zufügen von Acetessigester zu mit Salpetersäure angesäuerter $Hg(NO_3)_2$-Lösung (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 2215). Weisses, leichtes Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser. — *$Cu(C_6H_9O_3)_2$ = $Cu[O.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5]_2$ (*S. 594*). *Darst.* Man schüttelt eine ätherische Acetessigester-Lösung (1 : 2) mit der berechneten Menge wässeriger Kupferacetat-Lösung (1 : 15) durch, filtrirt die in der ätherischen Lösung abgeschiedene Menge ab und gewinnt den Rest, indem man das ätherische Filtrat nochmals mit der Cu-Acetat-Lösung durchschüttelt und gleichzeitig mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction abstumpft (WISLICENUS, *B.* 31, 3153). Grüne Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 192—193° (W.; v. PECHMANN, *A.* 278, 226). Liefert beim Kochen mit absolutem Methylalkohol die basische Kupferverbindung $CH_3.C(O.Cu.O.CH_3):CH.CO.O.C_2H_5$, blaue Nädelchen aus viel absolutem Methylalkohol, die sich unter Zersetzung bei 156—175° verflüssigen und beim Erwärmen mit Acetessigester oder Kochen mit Benzol die grüne Kupferverbindung regeneriren.

*α-Chloracetessigsäureäthylester $C_6H_9O_3Cl$ = $C_2H_3O.CHCl.CO_2.C_2H_5$ (*S. 594*). Verändert sich auch bei monatelangem Stehen nicht (CONRAD, SCHMIDT, *B.* 29, 1045). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Chloraceton (PERATONER, *G.* 22 II, 40). {Liefert mit alkoholischem Cyankalium das Kaliumsalz des Cyanacetessigsäureesters $CH_3.CO.C(CN)K.CO_2.C_2H_5$} und einen Körper $C_{20}H_{26}N_2O_9$ (glänzende Prismen, Schmelzp.: 82°). Mit Cyankalium und Aether entstehen das Kaliumsalz des Cyanacetessigsäureesters und α-Chloracetessigester-Cyanhydrin $CH_3.C(OH)(CN).CHCl.CO_2.C_2H_5$ (EPPRECHT, *A.* 278, 74). {Mit Phenylhydrazin entsteht} 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazo-Pyrazolon(5) (BUCHKA, SPRAGUE, *B.* 22, 2548). Giebt mit je einem Mol.-Gew. Anilin und salzsaurem Hydroxylamin ein öliges Oxim, mit 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. $NH_2(OH).HCl$ das Oxim des α-Chloracetessigsäureanilides, welches von conc. Natronlauge in Methylchlorisoxazolon übergeführt wird (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1159).

S. 595, Z. 16 v. u. statt: „$C_6HCl_9O_3$" lies: „$C_6H_2Cl_9O_3$".
S. 595, Z. 13 v. u. statt: „$C_6H_2Cl_9O_3$" lies: „$C_6HCl_9O_3$".

*Bromacetessigsäureäthylester $C_6H_9O_3Br$. 1) **α-Derivat** $CH_3.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$ (*S. 595*). *Darst.* Man trägt unterhalb 0° 1 Mol.-Gew. Brom in, mit 2 Vol. Wasser und Eisstücken versetzten, Acetessigester ein und wäscht das Product sofort mit Wasser (CONRAD, SCHMIDT, *B.* 29, 1044). — Kp_{1}: 90—100° (EPPRECHT, *A.* 278, 78). Beim Bromiren des freien Esters oder seines Kupfersalzes entsteht αα-Dibromacetessigester. Liefert mit Thioharnstoff 2-Amino-5-Methylthiazolcarbonsäure(4)-Aethylester $N \lessgtr \begin{matrix} C(NH_2).S \\ C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$.

Wandelt sich durch trocknen HBr in den γ-Ester um (Hantzsch, *B.* **27**, 356, 3168). Geht auch bei längerem Liegen in den γ-Bromacetessigester über. Liefert mit Natriumäthylat nicht Succinylobernsteinsäureester. {Liefert mit Phenylhydrazin} 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazopyrazolon(5).

2) * *γ-Derivat* $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 595*). *Darst.* Man tröpfelt unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1—2 Vol. CS_2 ein, und giesst das Product erst nach etwa 12 Stunden in kaltes Wasser (Conrad, Schmidt, *B.* **29**, 1045). — Kp_{10}: 125° (Epprecht, *A.* **278**, 77). Beim Bromiren des freien Esters oder seines Kupfersalzes entsteht αγ-Dibromacetessigester. — *$Cu(C_6H_8BrO_3)_2$ (*S. 596*). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei 161,5—162° (Curtiss, *Am.* **17**, 442).

* *α-α*-**Dibromacetessigsäureäthylester** $C_6H_8O_3Br_2 = CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 596*). Mit conc. NH_3 entsteht Dibromacetamid. Mit Thioharnstoff entsteht μ-Aminomethylthiazolcarbonsäureester (Conrad, Schmidt, *B.* **29**, 1046).

αγ-**Dibromacetessigsäureäthylester** $C_6H_8O_3Br_2 = CH_2Br.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von γ-Bromacetessigester (oder dessen Kupfersalz), gelöst in wenig CS_2 (Epprecht, *A.* **278**, 85). Zur Reinigung stellt man das Kupfersalz dar. — Nadeln. Schmelzp.: 45—49°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Bromäthyl, Bromtetronsäure u. s. w. — $Cu(C_6H_7Br_2O_3)_2$. Hellgelbgrüner Niederschlag. Schmelzp.: 145°.

αα-**Chlorbromacetessigsäureäthylester** $C_6H_8O_3ClBr = CH_3.CO.CClBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen von α-Bromacetessigester mit Chlorgas (Conrad, Schmidt, *B.* **29**, 1045). — Oel. Liefert mit conc. NH_3 Chlorbromacetamid.

S. 596. Z. 9 v. u. statt: „Isonitrosomethylphenylpyrazolon (C_6H_5: CH_3: N.OH: O = 1:3:4:5)“ „lies: 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazo-Pyrazolon(5)“.

Isonitrosoacetessigsäureäthylester $C_6H_9O_4N$.

a) ***Synderivat*** $\begin{matrix} CH_3.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ \ddot{} \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. H_2SO_4 von 18% in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (Jovitschitsch, *B.* **28**, 2685; *Bl.* [3] **15**, 227). Man extrahirt das nach 12 Stunden mit Wasser verdünnte Product mit Aether. — Aus dem Antiderivat mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und H_2SO_4 (von 18%) (J.). — Gelbes Oel. Zersetzt sich bereits bei 80—90°. Wird durch verdünnte Kalilauge fast momentan, unter Gelbrothfärbung, zersetzt. Wird von conc. HCl schon in 1 Stunde völlig zersetzt. 1 Mol.-Gew. Brom wirkt langsam ein, scheidet kein NH_4Br ab und liefert eine in Kalilauge unzersetzt lösliche Verbindung $C_6H_8BrNO_4$ (s. u.). Durch mehr Brom entsteht ein Körper $C_6H_7Br_2NO_4$ (Jovitschitsch, *Bl.* [3] **15**, 222). Liefert mit $NH_3O.HCl$ beim Erhitzen nur wenig Oximinomethylisoxazolon (s. S. 183), in der Kälte Diisonitrosobuttersäureester. Bei der Oxydation mit HNO_3 entstehen Essigester-Nitrolsäure und Peroxydiisobernsteinsäureester. Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht 4-Isonitroso-3-Methyl-1-Phenylpyrazolon.

b) ****Antiderivat*** $\begin{matrix} CH_3.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ \ddot{} \\ (OH).N \end{matrix}$ = *dem jetzt als Nitrosoacetessigsäureäthylester beschriebenen Körper* (*S. 596*). *Darst.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umrühren von 1/2 Mol.-Gew. H_2SO_4 (von 18%) in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und der conc. wässerigen Lösung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (Jovitschitsch, *B.* **28**, 2683; *Bl.* [3] **15**, 227). Unveränderter Acetessigester wird durch Ligroïn entfernt. — Zersetzt sich oberhalb 100°. Wird beim Stehen mit Alkalien nicht verändert, von conc. HCl erst nach 1—2 Tagen ganz zersetzt. 1 Mol.-Gew. Brom wirkt stürmisch ein und erzeugt HBr, NH_4Br und eine mit Kalilauge sich rasch zersetzende Verbindung $C_6H_8BrNO_4$ (s. u.). Mit einem zweiten Mol.-Gew. Brom entsteht $C_6H_7Br_2NO_4$ (Jovitschitsch, *Bl.* [3] **15**, 222). Mit HNO_3 (D: 1,2) entstehen Essigsäure, Essigester-Nitrolsäure $C_4H_6N_2O_5$ (S. 187) und Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester (S. 181). Wird von $SnCl_2$ zu α-Aminoacetessigester reducirt. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin entsteht Oximinomethylisoxazolon $C_4H_4N_2O_3$ und 1-Methyl-3-Oximinoäthyl-2-Isoxazolonoxim $C_6H_9N_3O_3$, jedoch kein Diisonitrosobuttersäureester (Jovitschitsch, *B.* **30**, 2421). Geht mit HNO_2 in das Synderivat über.

Bromisonitrosoacetessigester $C_6H_8O_4NBr$. a) ***Synderivat*** $\begin{matrix} CH_2Br.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ \ddot{} \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 1 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von Syn-Isonitrosoacetessigester in Aether (Jovitschitsch, *B.* **28**, 2686). — Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkalien. Wird bei mehrtägigem Stehen der alkalischen Lösung nicht verändert.

b) ***Antiderivat*** $\begin{matrix}CH_2Br.CO.C.CO_2.C_2H_5\\ \ddot{}\\ OH.N\end{matrix}$. *B.* Wie das entsprechende Synderivat (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2686). — Gelbes Oel. Wird durch verdünnte Kalilauge rasch zersetzt.

S. 597, Z. 26 v. o. statt: „A. 257, 258" lies: „A. 257, 358".
S. 597, Z. 16 v. u. statt: „10. Isoacetessigsäureäthylester" lies: „11. Iso . .".
S. 597, Z. 11 v. u. statt: „11. Methylformylessigsäure" lies: „12. „Methyl . .".

13) ***β-Aldehydopropionsäure (Butanalsäure)*** $CHO.CH_2.CH_2.COOH$. *B.* Beim Erhitzen von Acetalylmalonsäure für sich oder mit Wasser auf 180—190° (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* **75**, 16). — Bräunliche, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Reducirt in frischem Zustande FEHLING'sche Lösung, giebt mit Rosanilinhydrochlorid blassrothe Färbung. Wird beim Stehen an der Luft oder rascher durch Erhitzen mit HNO_3 zu Bernsteinsäure oxydirt, von Natriumamalgam zu Butyrolacton reducirt. Beim Eindampfen mit verdünnter Natronlauge entsteht in kleiner Menge Terephtalsäure.

14) ***γ-Oxycrotonsäure, Buten(2)-ol(4)-Säure*** $OH.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 284). — $Ba(C_4H_5O_3)_2$ (bei 100°). Gummi.

Anhydrid $C_4H_4O_2$. *B.* Beim Eintragen von Zinkgranalien in eine auf 100° erhitzte Lösung von Dibromoxycrotonsäure-Anhydrid in verdünnter H_2SO_4 (HILL, CORNELISON). Man destillirt das gebildete Anhydrid im Dampfstrome ab.

α-Chlor-γ-Oxycrotonsäure $C_4H_5O_3Cl = CH_2(OH).CH:CCl.CO_2H$. **Anhydrid** $C_4H_3O_2Cl$. *B.* Man löst βδ- oder γδ-Dichlorbrenzschleimsäure, vertheilt in 25 Thln. Wasser, in Soda, giesst 2 Mol.-Gew. Brom hinzu und lässt über Nacht stehen. Das hierbei gebildete Oel behandelt man mit Zinkstaub und Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 291). — Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°.

β-Chlor-γ-Oxycrotonsäure $C_4H_5O_3Cl = CH_2(OH).CCl:CH.CO_2H$. **Anhydrid** $C_4H_3O_2Cl$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinkstaub in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. αβ-Dichloroxycrotonsäureanhydrid in 2 Thle. Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 289). Beim Kochen von βδ-Dichlorbrenzschleimsäure mit Schwefelsäure (D: 1,43) (H., C.). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 25—28°. Kp_{18}: 124—125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; wenig in Ligroïn.

α-β-Dichlor-γ-Oxycrotonsäure $C_4H_4O_3Cl_2 = CH_2(OH).CCl:CCl.CO_2H$. **Anhydrid** $C_4H_2O_2Cl_2$. *B.* Beim Behandeln von Mucochlorsäurebromid mit $SnCl_2$ + HCl (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 285). Man fällt durch Wasser. — Beim Kochen von Trichlorbrenzschleimsäure mit Schwefelsäure (von 50%). — Beim Behandeln von βγ-Dichlorbrenzschleimsäure mit Brom (H., C.). — Lange, seideglänzende Nadeln oder 6-seitige Tafeln. Schmelzp.: 150—151°. Kp_{18}: 114—115°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Conc. HNO_3 wirkt langsam ein und erzeugt Mucochlorsäure. HJ erzeugt bei 100° Chlorjodoxycrotonsäure-Anhydrid. Anilin erzeugt das Anilid $C_4H_2ClO_2.NH.C_6H_5$. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht β-Chloroxycrotonsäure-Anhydrid.

α-Brom-γ-Oxycrotonsäure $C_4H_5O_3Br = CH_2(OH).CH:CBr.CO_2H$. **Anhydrid** $C_4H_3O_2Br$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinkstaub in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. Brommaleïnsäurebromid und 1,5 Thln. Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 278). Entsteht in kleiner Menge auch beim Behandeln von β-Brombrenzschleimsäure mit Bromwasser (H., C.). — Lange, diamantglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 77° (rasch erhitzt). Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in kaltem CS_2 + Ligroïn. Trocknes Brom erzeugt zunächst αβ-Dibromoxycrotonsäure-Anhydrid. Mit Bromwasser entsteht Mucobromsäure. Anilin erzeugt das Anilid $C_4H_3O_2.NH.C_6H_5$.

β-Brom-γ-Oxycrotonsäure $C_4H_5O_3Br = CH_2(OH).CBr:CH.CO_2H$. **Anhydrid** $C_4H_3O_2Br$. *B.* Bei längerem Kochen von βδ-Dibrombrenzschleimsäure mit conc. Bromwasserstoffsäure, oder besser beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Zinkstaub in die abgekühlte Lösung von 1 Thl. Dibromoxycrotonsäureanhydrid in 1 Thl. Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 211). Man erwärmt schliesslich und fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Kp_{18}: 140°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Verbindet sich direct mit Brom. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 100° entsteht Mucobromsäurebromid.

Dibromid des Anhydrids $C_4H_3O_2Br_3 = \begin{matrix}CBr_2.CH_2\\ \cdot\\ CHBr.CO\end{matrix}{>}O$. *B.* Beim Stehen von β-Bromoxycrotonsäurebromid mit 1 Mol.-Gew. Brom (H., C.). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

$\alpha\beta$-**Dibrom-γ-Oxycrotonsäure** $C_4H_4O_3Br_2 = CH_2(OH).CBr:CBr.CO_2H$. **Anhydrid** $C_4H_2O_2Br_2$. *B.* Beim Stehen von $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure mit 1 Mol.-Gewicht Bromwasser (Tönnies, *B.* **12**, 1203; Hill, Sanger, *A.* **232**, 89; Hill, Cornelison, *Am.* **16**, 204). Beim Kochen von Tribrombrenzschleimsäure mit conc. Chlorwasserstoffsäure. Beim Behandeln von Mucobromsäure mit PJ_2 und dann mit Wasser (H., C.). Beim Behandeln von Mucobromsäurebromid mit salzsaurem Zinnchlorür (H., C.). — Täfelchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Kp_{18}: 145°. Löslich in 30—40 Thln. siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und siedendem Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Bei längerem Kochen mit HNO_3 (D: 1,42) entstehen Mucobromsäure und Dibrommaleïnsäure. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 100° entsteht Mucobromsäurebromid. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Bromoxycrotonsäureanhydrid übergeführt. Mit Jodwasserstoff entsteht Bromjodoxycrotonsäureanhydrid. Anilin erzeugt das Anilid $C_4H_2BrO_2.NH.C_6H_5$.

β-**Chlor-α-Jod-γ-Oxycrotonsäure** $C_4H_4O_3ClJ = CH_2(OH).CCl:CJ.CO_2H$.

Anhydrid $C_4H_2O_2ClJ$. *B.* Beim Erhitzen von $\alpha\beta$-Dichloroxycrotonsäureanhydrid oder von Mucochlorsäurebromid mit Jodwasserstoff auf 100° (H., C., *Am.* **16**, 288). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

β-**Brom-α-Jod-γ-Oxycrotonsäure** $C_4H_4O_3BrJ = CH_2(OH).CBr:CJ.CO_2H$.

Anhydrid $C_4H_2O_2BrJ$. *B.* Bei kurzem Kochen von Mucobromsäurebromid oder $\alpha\beta$-Dibromoxycrotonsäureanhydrid mit Jodwasserstoff (Kp: 127°) (H., C., *Am.* **16**, 209). — Lange, schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in siedendem Alkohol. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in β-Bromoxycrotonsäureanhydrid umgewandelt. Liefert mit Anilin das Anilid $C_4H_2BrO_2.NH.C_6H_5$.

4. * Säuren $C_5H_8O_3$ (*S. 597—602*).

2) *β-***Acetylpropionsäure, Lävulinsäure, Pentanon(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 598*). *B.* Durch Erhitzen von Nucleïnsäure aus Störhoden mit 30%iger Schwefelsäure (Noll, *H.* **25**, 430). Bei der Oxydation von 2-Methyl-Hepten(2)-on(6), Geraniol oder Linalool mit $KMnO_4$-Lösung (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2129). Bei der Oxydation von Trimethyldehydrohexon (S. 116) mit $KMnO_4$-Lösung (Verley, *Bl.* [3] **17**, 190). Der Aethylester entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Bernsteinäthylestersäurechlorid ($ClCO.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$) (Blaise, *C. r.* **128**, 185; *Bl.* [3] **21**, 647). Bei der Destillation von Oxallävulinsäure (Wislicenus, Goldstein, Münzesheimer, *B.* **31**, 625). Bei der Oxydation von Lävulinaldehyd mit Ag_2O (Harries, *B.* **31**, 44). Entsteht glatt durch mehrstündiges Kochen der Penten(2)-ol(4)-Säure(5) (s. S. 242) (bezw. des Cyanhydrins des Crotonaldehyds) mit verdünnter Salzsäure, wobei als intermediäres Product das neutrale Oxylacton wahrscheinlich von der Formel $\begin{matrix} CH_3.CH.CH(OH).CH_2 \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ auftritt (Fittig, *B.* **29**, 2583; Fittig, Schaak, *A.* **299**, 5, 42). — Flüchtigkeit im Vacuum über Kalk und über Schwefelsäure: Berthelot, André, *A. ch.* [7] **11**, 66. Kp: 250—253° (corr.). D^4: 1,153. D^{25}: 1,1367. Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 285; Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 140. Verbrennungswärme bei const. Vol. pro 1 g = 4975,2 Cal. (Berthelot, André, *C. r.* **124**, 645). Neutralisationswärme: Tanatar, *A.* **273**, 52. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **61**, 838. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 688.

S. 598, Z. 21 v. u. statt: „alkoholischer" lies: „alkalischer".

***Aethylester** $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$ (*S. 599*). Kp_{22}: 103—104° (B., *Bl.* [3] **21**, 649). Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310. Absorbirt nicht elektrische Schwingungen (D., *B.* **30**, 950). Einwirkung von Natriumalkoholat und Methyljodid: Montemartini, *G.* **27** II, 176.

***Anhydrid** $C_5H_6O_2$ (Gemisch der Angelicalactone) (*S. 599*). Verbrennungswärme bei const. Vol. pro 1 g: 6112,0 Cal. (Berthelot, André, *C. r.* **124**, 646).

* **Dichlorlävulinsäure** $C_5H_6O_3Cl_2$ (*S. 600*). Vitriolöl erzeugt 2,4-Dichlorcyclopentendion(1,3) (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 192).

* **Dibromlävulinsäure** $C_5H_6O_3Br_2$ (*S. 600*). 1) *Die im Hptw. als β-Säure aufgeführte Verbindung ist die $\beta\delta$-**Säure*** $CH_2Br.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$ (Wolff, *B.* **26**, 2216). Conc. HNO_3 erzeugt zunächst Dibromdinitromethan und Monobrombernsteinsäure, dann Fumarsäure und Oxalsäure (W., *B.* **26**, 2217). Vitriolöl erzeugt 2,4-Dibromcyclopentendion(1,3), während stark rauchende H_2SO_4 2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) liefert.

Anhydrid $C_{10}H_{10}O_5Br_4 = (C_5H_5Br_2O_2)_2O$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Dibromlävulinsäure mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 204).

— Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138°. Sehr wenig löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyldibromlävulinsäure(?), welche, auf 165° erhitzt, eine Verbindung $C_5H_3Br_3O_2$ (Schmelzp.: 87°) hinterlässt.

3) * ***Propenylglykolsäure, Angelactinsäure, Penten(2)-ol(4)-Säure(5), α-Oxypentensäure*** $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H$ (*S. 601*). *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von conc. HCl in die Lösung von reinem Crotonaldehydhydrocyanid in Aether (Fittig, *B.* **29**, 2583; F., Schaak, *A.* **299**, 5, 37). — Dicker, farbloser Syrup. Löslich in Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol. Aus den Lösungen mittels CS_2 und Ligroïn syrupös gefällt. Spaltet schon im Vacuum Wasser ab. Geht beim Kochen mit conc. Salzsäure glatt in Lävulinsäure über. Giebt mit Brom die βγ-Dibrom-α-Oxyvaleriansäure. — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Blätter aus warmem Wasser. Derbe Aggregate von Prismen aus verdünntem Alkohol. Unlöslich in Alkohol. — * $Ba(C_5H_7O_3)_2$. Derbe Warzen und Blätter aus Wasser. Schwer löslich in Alkohol, weniger löslich als das Calciumsalz. — $Zn(C_5H_7O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Nadelkugeln. — $Ag(C_5H_7O_3)$. Silberglänzende, verfilzte Nadeln (aus warmem Wasser); zunächst krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4) * ***Methylacetessigsäure, 2-Methylbutanon(3)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 601*). *Aethylester $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$ (*S. 601*). Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 140. — Beim Behandeln mit Brom und Waschen des Productes nach 12 Stunden mit Wasser entsteht γ-Bromacetessigsäuremethylester. Behandelt man das aus Methylacetessigsäuremethylester und Brom erhaltene Product sofort mit Wasser, so bildet sich α-Bromacetessigsäuremethylester. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Chlorfumarsäureester entsteht Acetoallylendicarbonsäureester $C_7H_4O_5(C_2H_5)_2$ (Ruhemann, *Soc.* **71**, 325). Stickoxyd + Natriumäthylat erzeugt Isonitraminmethylacetessigester, welcher durch Natronlauge in Essigsäure, Alkohol und Isonitraminpropionsäure gespalten wird. Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf das Natriumsalz vgl. Sachs, *B.* **32**, 61.

α-**Brommethylacetessigsäure** $C_5H_7O_3Br = CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2H$.

Methylester $C_6H_9O_3Br = C_5H_6BrO_3.CH_3$. *Darst.* Beim Eintragen unterhalb 0° von 1 Mol.-Gew. Brom in mit 1 Vol. Wasser und Eisstücken versetzten Methylacetessigester (Conrad, Kreichgauer, *B.* **29**, 1047). Man wäscht das Product sofort mit Wasser. — Geht bei längerem Liegen theilweise in γ-Brommethylacetessigester über. Reagirt nicht mit Thioharnstoff. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht wenig Tetrinsäure.

***Aethylester** $C_7H_{11}O_3Br = C_5H_6BrO_3.C_2H_5$ (*S. 602*). Nach Freer (*Am.* **17**, 790) entsteht beim Bromiren von Methylacetessigsäureäthylester ein Gemenge des α- und γ-Derivates. Nur das γ-Derivat zerfällt bei 100° in C_2H_5Br und Tetrinsäure.

γ-**Brommethylacetessigsäure** $C_5H_7O_3Br = CH_2Br.CO.CH(CH_3).CO_2H$.

Methylester $C_6H_9O_3Br = C_5H_6BrO_3.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in 1 Mol.-Gew. Methylacetessigester (Conrad, Kreichgauer, *B.* **29**, 1046). Man schüttelt das Product nach 12 Stunden mit Wasser. — Bei mehrwöchentlichem Liegen von α-Brommethylacetessigester (C., K.). — Oel. Mit Thioharnstoff entsteht γ-Aminothiazylpropionsäureester. Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade grösstentheils in Tetrinsäure über.

5) * ***Isobutyrylameisensäure, 2-Methyl-Butanon(3)-Säure(4)*** $(CH_3)_2CH.CO.CO_2H$ (*S. 602*). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen des entsprechenden Amids (s. d.) mit HCl (D: 1,1) (Brunner, *M.* **15**, 761). Bei der Oxydation des 3,3,5-Trimethylhexanol(2)-olids(1,4) mittels $KMnO_4$ (neben Isobuttersäure) (Kohn, *M.* **19**, 522). — Leicht löslich in Wasser. Das Oxim schmilzt bei 102°, das Hydrazon bei 137°. — $Ag.C_5H_7O_3$. Krystallkörner. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

6) * ***α-Methyl-β-Oxycrotonsäure, 2-Methyl-Buten(2)-ol(3)-Säure(1)*** $CH_3.C(OH):C(CH_3).CO_2H$ (*S. 602*) (Enolform der Methylacetessigsäure, s. oben Nr. 4).

Carboxyl-Aethersäure, Carboxyl-Methylacetessigsäure $C_6H_8O_5 = CH_3.C{<}^{O.CO_2H}_{C.(CH_3).CO_2H}$. **Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Methylacetessigsäureester und Chlorameisensäureester (Hori, *B.* **25**, 1776; Michael, *Am.* **14**, 511). — Flüssig. Kp_{15}: 136—137° (H.). Kp_{20}: 137° (corr.). D^{15}: 1,085. Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 142. Natriumäthylat bewirkt Spaltung in CO_2 und Methylacetessigsäureester.

9) ***β-Aldehydoisobuttersäure, 2-Methylbutanalsäure(1)*** $CHO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Acetalylmethylmalonsäure mit Wasser auf 180° (Perkin jun., Sprankling, *Soc.* **75**, 19). — Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Methylbernsteinsäure.

5. * Säuren $C_6H_{10}O_3$ (*S. 602—606*).

3) ***γ-Acetylbuttersäure, Hexanon(5)-Säure(1)** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$ (*S. 602*). *B.* Man kocht 8—10 Stdn. lang 1 Vol. α-Acetylglutarsäureäthylester mit 5 Vol. HCl (1 Vol. conc. HCl, 2 Vol. Wasser), sättigt die noch warme Lösung mit festem $(NH_4)_2SO_4$ und schüttelt 6 Mal mit Aether aus (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **69**, 1511; VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 318). {Entsteht auch bei der Oxydation von Acetobutylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (LIPP, *B.* **18**, 3281;} *A.* **289**, 196). Bei der Oxydation von 11 g 1-Methylcyclohexen(1)-on(3) $C_7H_{10}O$ mit einer Lösung von 42 g $KMnO_4$ und 2 g KOH in 1 L. Wasser bei 0° (HAGEMANN, *B.* **26**, 887). Bei 20-stdg. Kochen von 1 Thl. Dihydroresorcin (s. Hptw. Bd. II, S. 905) mit 6 Thln. krystallisirtem Aetzbaryt und 25 Thln. Wasser (V., *A.* **294**, 272): $C_6H_8O_2 + H_2O = C_6H_{10}O_3$. — Kp_{65}: 195—200°. Beim Behandeln des Aethylesters mit Natriumäthylat entsteht Dihydroresorcin. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entsteht Bernsteinsäure.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. Kp_{50}: 195—197° (BENTLEY, PERKIN). Kp: 221—222° (VORLÄNDER, *A.* **294**, 270). — Giebt mit alkoholfreiem Natriumäthylat Dihydroresorcin.

Anhydrid $C_6H_8O_2 = CH_2\langle{CH=C(CH_3)\atop CH_2-CO}\rangle O$. *B.* Aus der wasserfreien γ-Acetobuttersäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 319). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 194—195°; mischbar mit Alkohol, Aether, wenig löslich in kalter Natronlauge; giebt beim Erwärmen mit Natronlauge Acetobuttersäure. Zieht an feuchter Luft Wasser an.

4-Isonitroso-Hexanon(5)-Säure(1), Hexanon(5)-Oxim(4)-Säure(1) $C_6H_9O_4N = CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Man schüttelt 5 g Acetylglutarsäurediäthylester mit einer Lösung von 5 g KOH in 100 g Wasser, lässt 12 Stunden stehen, fügt 2,5 g $NaNO_2$, gelöst in 60 g Wasser, hinzu, säuert unter Kühlung mit verdünnter H_2SO_4 an, macht nochmals alkalisch, säuert wieder an und extrahirt mit Aether (BALDRACCO, *J. pr.* [2] **49**, 197). — Grosse, Chloroform-haltige Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 97—97,5°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, kaltem Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. — $Ba(C_6H_8O_4N)_2 + 3H_2O$. Grosse Prismen.

Oxim, 4,5-Diisonitrosohexansäure, Hexandioxim(4,5)-Säure(1) $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 4-Isonitrosohexanon(5)-Säure(1) und NH_3O (BALDRACCO, *J. pr.* [2] **49**, 199). — Kleine, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 180,5°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether.

4) ***Aethylacetessigsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2)** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 603*).

***Aethylester** $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ (*S. 603*). Specifisches Gewicht und magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **61**, 837. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* **24**, 2030. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. — Beim Erhitzen mit m-Phenylendiamin entsteht ein Bz-Amino-α-Oxy-β-Aethyllepidin (BYVANCK, *B.* **31**, 2145).

S. 603, Z. 27 v. u. statt: „Wedel, A. **210**, *100“ lies: „Wedel, A.* **219**, *100“.*

5) ***α-Propionylpropionsäure, 2-Methyl-Pentanon(3)-Säure(1)** $CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 604*).

***Aethylester** $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ (*S. 604*). Reaction mit Ammoniak bezw. Aminen und Cyanessigester: SABBATANI, *C.* **1897** I, 904.

7) ***β-Acetylisobuttersäure, 2-Methyl-Pentanon(4)-Säure(1)** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 605*). Kp_3: 153—156° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 1454).

Anhydrid (Methylangelicalacton) $C_6H_8O_2 = CH\lt{CH(CH_3)\atop C(CH_3)O}\gt CO$. *B.* Beim Destilliren der β-Acetylisobuttersäure (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1163). — Kp: 210—214°. Bei 0° und 100° leichter in Wasser löslich als bei dazwischen liegenden Temperaturen.

8) ***β-Oxy-α-Aethyltetracrylsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-ol(2)** $CH_3.C(OH):C(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 605*) (Enolform der Aethylacetessigsäure, s. oben Nr. 4).

Carboxyl-Aethersäure, Carboxyl-Aethylacetessigsäure $C_7H_{10}O_5 = CH_3.C\lt{O.CO_2H\atop C(C_2H_5).CO_2H}$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Aethylacetessigsäureester und Chlorameisensäureester (MICHAEL, *Am.* **14**, 507). — Flüssig. Kp_{20}: 146° (nicht ganz unzersetzt). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 142. — Natrium-

äthylat bewirkt Spaltung in Aethylacetessigsäureester, CO_2 und Kohlensäureester. Freies Phenylhydrazin erzeugt das Derivat $C_6H_5.N_2H_2.CO_2.C_2H_5$.

9) ****Dimethylacetessigsäure, 2,2-Dimethyl-Butanon(3)-Säure(1)*** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 606*).

Methylester $C_7H_{12}O_3 = C_6H_9O_3.CH_3$. Kp: 175—175,5° (corr.). D^4: 1,0220. D^{15}: 1,0118. D^{25}: 1,0038. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,138 (PERKIN, *Soc.* **65**, 826). Reagirt mit Na bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 110—120° jedoch unter Entwickelung von H und Bildung von Isobuttersäuremethylester und γ-Acetyl-α-Dimethyl-Acetessigsäuremethylester (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1340).

* **Aethylester** $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ (*S. 606*). D^4: 0,9915. D^{15}: 0,9813. D^{25}: 0,9736. Magnetisches Drehungsvermögen: 8,169 (PERKIN, *Soc.* **65**, 827). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140.

γ-Brom-α-Dimethyl-Acetessigsäuremethylester $C_7H_{11}O_3Br = BrCH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Beim tropfenweisen Zugeben von Br zu α-Dimethylacetessigester unter Kühlung (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **30**, 856). — Gelbes, schweres Oel. Kp_{760}: 225—230° unter theilweiser Zersetzung (C., GAST, *B.* **31**, 2728). — Das Br-Atom ist leicht austauschbar gegen OCH_3, $O.COCH_3$ und $CH(COOCH_3)_2$. Geht bei der Einwirkung von NH_3 oder Aminen in 4,4-Dimethyl-3-Ketopyrrolidon(5) bezw. seine 1(N)-Alkylderivate (s. Spl. zu Bd. IV, S. 49) über (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1200). — Ueber die Condensation mit o-Phenylendiamin vgl.: C., H., *B.* **32**, 1208.

10) ****Trimethylbrenztraubensäure, 2,2-Dimethyl-Butanon(3)-Säure(4)*** $(CH_3)_3C.CO.CO_2H$ (*S. 606*). **Aethylester** $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. Kp_{15}: 67—68°. D^0: 0,9716. D^{15}: 0,9583 (CARLINFANTI, *G.* **29** I, 271).

13) ***Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1)*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C(OH).CO_2H\\ \vdots \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Man übergiesst feingepulvertes KCN mit einer Lösung von 1 Thl. Cyclopentanon in 10 Thln. Aether und tröpfelt zu dem Gemisch unter Kühlung rauchende HCl (GÄRTNER, *A.* **275**, 333). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 103°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Bei der Reduction mit HJ und Phosphor entsteht zunächst ein Körper $C_6H_8O_2$ und dann Cyclopentan-Carbonsäure. — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Schuppiger Niederschlag.

Verbindung $C_6H_8O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1) mit schwach rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° (G., *A.* **275**, 337). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

14) ***Oxyhydrosorbinsäure*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH:CH.CO_2H$ (?). *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Barytwasser (DÖBNER, *B.* **27**, 348). — $Ba(C_6H_9O_3)_2$ (bei 110°). Amorph.

Anhydrid, Parasorbinsäure $C_6H_8O_2$. *V.* In den reifen Vogelbeeren (HOFMANN, *A.* **110**, 129; DÖBNER, *B.* **27**, 345). *Darst.* Man sättigt den Saft der reifen Beeren unvollständig mit Kalkmilch bei Siedehitze und dampft die vom ausgeschiedenen äpfelsauren Calcium getrennte Flüssigkeit, nach der Neutralisation mit Soda, auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand versetzt man mit der berechneten Menge H_2SO_4 und destillirt die Parasorbinsäure im Dampfstrome über (D.). — Oel. Kp: 221° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{30}: 136° (D.). D^{15}: 1,068 (H.). D^{21}: 1,0628 (D.). α_j: +40,8° (MAERCKER, *B.* **27**, 348). Mol. Verbrennungswärme: 758,4 Cal. (STOHMANN, *B.* **27**, 348). Ziemlich löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. — Bei der Destillation entsteht wenig einer Säure $C_{12}H_{14}O_3$. Geht beim Erwärmen mit festem Kali oder mit Vitriolöl in Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ (S. 209). über. Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung der Säure entsteht Sorbinsäureester. Nimmt direct 1 Mol.-Gew. Brom auf. $KMnO_4$ oxydirt in alkalischer Lösung ausschliesslich zu Oxalsäure. Wirkt Brechen erregend.

Parasorbinsäuredibromid $C_6H_8O_2Br_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Parasorbinsäure in CS_2 mit überschüssigem Brom (DÖBNER, *B.* **27**, 349). — Oel.

6. * Säuren $C_7H_{12}O_3$ (*S. 606—608*).

1) ****ω-Acetylvaleriansäure, Heptanon(6)-Säure(1)*** $CH_3CO.(CH_2)_4.CO_2H$ (*S. 606*). *B.* Bei der Einwirkung verdünnter Alkalien oder Säuren auf Acetyladipinsäureester (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2047).

4) ****α-Aethyl-β-Acetpropionsäure, 3-Methylsäure-Hexanon(5)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 607*). * **Anhydrid** $C_7H_{10}O_2$ (*S. 607*). Bei 0° und 100° leichter löslich in Wasser als zwischen 0° und 100° (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1161).

6) **α-Oxy-β-Propylidenbuttersäure, 3-Methylhexen(3)-ol(2)-Säure(1)** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CH(OH).CO_2H$. (*S. 607*). Zerfliessliche Blättchen. Schmelzp.: 43° (Johanny, *M.* **15**, 418). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen Ameisensäure, 2-Methylpentan und $C_3H_7.CJ(CH_3)_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Trimetrische (Stengel, *M.* **15**, 197) Platten. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser.

S. 607, Z. 20 v. u. statt: „Methylester" lies: „Aethylester".

8) ***Methyläthylacetessigsäure, 3-Methyl-3-Methylsäurepentanon(2)*** $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 607*).

γ-Brommethyläthylacetessigsäureäthylester $C_9H_{15}O_3Br = CH_2Br.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO.OC_2H_5$. Kp_{75}: 164° (Lawrence, *Soc.* **75**, 422).

9) ***Mesitonsäure, α-Dimethyllävulinsäure, 2,2-Dimethylpentanon(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 607*). — $Ag.C_7H_{11}O_3$. Blättchen (Weidel, *M.* **13**, 612).

11) ***Methylallyläthylidenmilchsäure, 2-Methylhexen(5)-ol(2)-Säure(1)*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Allylaceton wird in Aether gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge gepulvertes Cyankalium zugesetzt und unter Kühlung die theoretische Menge Salzsäure zugetropft. Nach zwei Tagen wird die ätherische Lösung verdunstet. Das zurückbleibende, unreine Nitril wird zur Verseifung mit ätherischer Salzsäure 14 Tage stehen gelassen (Fittig, Haven-Boyd, *A.* **303**, 173). — Bräunliche, syrupöse Flüssigkeit. Wird von Natriumamalgam nicht verändert, von siedender Natronlauge nicht umgelagert, geht aber beim Kochen mit Salzsäure in Dimethylhydrofurancarbonsäure über. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Weisse, blättrige Krystalle (aus Wasser). 100 Thle. der wässerigen Lösung enthalten bei 20° 4,94 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Weisse, flache Nadeln aus verdünntem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser.

12) ***β-Dimethyllävulinsäure, 3,3-Dimethylpentanon(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, wenn eine Lösung von Dimethylbernsteinsäureanhydrid in Alkohol mit Natriumäthylat unter Eiskühlung behandelt und die aus dem entstehenden Natriumsalz durch Ansäuern gewonnene Säure mit der theoretischen Menge PCl_3 auf 60° erhitzt, das Chlorid darauf mit Zinkmethyl behandelt wird (Blaise, *C. r.* **128**, 183; *Bl.* [3] **21**, 715). Bei der Oxydation von Campholen (S. 28) durch $KMnO_4$ (Tiemann, *B.* **30**, 597). — Kp_{18}: 151—152° (Bl.). — Mit alkalischer Bromlösung entsteht αα-Dimethylbernsteinsäure und Bromoform.

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. Kp_{20}: 106—107° (Bl., *Bl.* [3] **21**, 718).

13) ***δ-Dimethyllävulinsäure, ω-Dimethyllävulinsäure, 2-Methylhexanon(3)-Säure(6)*** $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methylheptandion(3,6) mit einer alkalischen Bromlösung (Tiemann, Semmler, *B.* **30**, 434). Beim Behandeln von β-Tanacetogendicarbonsäure mit einer verdünnten Lösung von $KMnO_4$ (T., S.), und bei der Oxydation von Tanacetophoron mit $KMnO_4$ (T., S., *B.* **31**, 2311). Beim längeren Kochen des Methylesters der 1,1-Dimethyl-2-Keto-4-Carboxyladipinsäure mit verdünnter Schwefelsäure: $(CH_3.CO_2)_2CH.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2H_3 + 3H_2O = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 + 2CO_2 + 3CH_3.OH$ (Conrad, *B.* **30**, 865). Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids $\underset{O\text{———}CO}{(CH_3)_2CH.C:CH.CH_2}$ (s. u.) mit Barytwasser (Fittig, Silberstein, *A.* **283**, 275). Bei 6—7-stdg. Kochen von 10 g 3,4-Dibrom-5-Methylhexansäure mit der Lösung von 7,4 g wasserfreier Soda in 100 ccm Wasser (Fittig, Wolff, *A.* **288**, 183). — Zerfliessliche, lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 41° (T.); 42—43° (T., S.). Kp_{20}: 145—146° (T., S.). Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Aeusserst leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_7H_{11}O_3)_2$. Rosettenförmig gruppirte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Glänzende Schuppen.

Anhydrid, Isoheptenlacton $C_7H_{10}O_2 = \underset{O\text{———}CO}{(CH_3)_2CH.C:CH.CH_2}$. *B.* Bei der trockenen Destillation des Oxyisoheptolactons $\underset{O\text{———}CO}{(CH_3)_2CH.CH.CH(OH).CH_2}$ (Fittig, Silberstein, *A.* **283**, 274). Entsteht neben δ-Dimethyllävulinsäure und Oxyisoheptolacton bei 24-stdg. Kochen von 3,4-Dibrom-5-Methylhexansäure(1) mit 35 Thln. Wasser (Fittig.

Wolff, *A.* **288**, 183). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 225—230°. Schwer löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht Dimethyllävulinsäure.

14) ***Isobutylbrenztraubensäure, 2-Methylhexanon(5)-Säure(6)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Isobutylmesaconsäure mit Kaliumpermanganat (neben etwas Isocapronsäure) (Fittig, Kaehlbrandt, *A.* **305**, 60). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 22°. Zerfliesslich. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser. — $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$ aus kaltem Wasser ($+ 1H_2O$ aus heissem Wasser). Nädelchen. — $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{11}O_3.Ag$. Käsiger Niederschlag.

15) ***Cyclohexanol(1)-Carbonsäure(1), α-Oxyhexamethylencarbonsäure*** $CH_2{<}{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}{>}C(OH).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Eintröpfeln eines geringen Ueberschusses von rauchender Salzsäure in ein eiskaltes Gemisch aus 10 g Cyclohexanon, gelöst in 100 g Aether, und 10 g gepulvertem KCN (Bucherer, *B.* **27**, 1231). Man verdunstet die abgehobene Aetherschicht und kocht den öligen Rückstand mit rauchender Chlorwasserstoffsäure. — Blättchen (aus Benzol und Ligroïn). Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Löslich in ca. 14 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° entsteht Cyclohexancarbonsäure. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus Blättchen bestehend.

16) ***Säure*** $C_7H_{12}O_3 = {CH_2.CH_2 \atop CH_3.CH.CH}{>}{CH(OH) \atop CO_2H}$? *B.* Beim Kochen des Oxyketons $C_{10}H_{14}O_2$ (aus Campherchinon) mit verdünnter H_2SO_4 (Manasse, Samuel, *B.* **31**, 3259). — Schmelzpunkt: 50—51°.

Hexahydrosalicylsäure, Hexahydrooxybenzoësäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1483 bis 1484 und Spl. dazu.*

7. * Säuren $C_8H_{14}O_3$ (*S. 608—610*).

S. 608, Z. 5 v. u. statt: „$CH_3.CH_2.CO.(CH_3.C_2H_5).CO_2H$“ lies: „$CH_3.CH_2.CO.C(CH_3,C_2H_5).CO_2H$“.

7) * ***Diäthylacetessigsäure, 3-Aethyl-3-Methylsäurepentanon(2)*** $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$ (*S. 609*). * **Aethylester** $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$ (*S. 609*). Kp: 215° bis 216° (corr.). D^4: 0,9832. D^{15}: 0,9743. D^{25}: 0,9674. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,115 (Perkin, *Soc.* **65**, 827). Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 142.

γ-Brom-α-Diäthylacetessigsäureäthylester $C_{10}H_{17}O_3Br = BrCH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Eintropfen der berechneten Menge Brom in Diäthylacetessigester (Conrad, Gast, *B.* **31**, 2954). — Oel. Kp: 245—255° (unter theilweiser Zersetzung). Kp_{75}: 164° (Lawrence, *Soc.* **75**, 423).

9) * ***Oxysuberansäure, Cycloheptanol(1)-Carbonsäure(1), α-Oxyheptamethylencarbonsäure*** ${CH_2.CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2.CH_2}{>}C(OH).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 610*). *B.* {Beim Behandeln von Suberonhydrocyanid $C_7H_{14}O.HCN$ mit conc. Chlorwasserstoff (Spiegel, *A.* **211**, 118;} Buchner, *B.* **30**, 1949). Beim Verseifen ihrer Amides (B., *B.* **30**, 1950). Aus α-Bromcycloheptancarbonsäure durch Kochen mit Baryt (Willstätter, *B.* **31**, 2505). — Schmelzp.: 79—80° (Sp., *Soc.* **39**, 541). Entwickelt mit H_2SO_4 Kohlensäure. Wird durch Chromsäure oder PbO_2 zu Suberon oxydirt (W., *B.* **31**, 2505). — Salze: $Na.C_8H_{13}O_3 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen aus 80%igem Alkohol. Wird — wie die folgenden Salze — bei 50° wasserfrei. In Wasser oder NaOH nicht allzu leicht löslich. — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$. — $Ba(C_8H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$. — $Pb(C_8H_{13}O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Büschelförmige, glänzende Nadeln. — $Ag.C_8H_{13}O_3$. Glänzende Nadeln (Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 400).

10) γ-***Butyrylbuttersäure, Oktanon(5)-Säure(1)*** $C_3H_7.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Essigsäure und 5-Aminooktanal(1) bei 8-tägigem Stehen von 30,5 g Coniin, gelöst in 405 g Wasser und 270 g Aceton, mit 305 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% und wenig Platinschwamm (Wolffenstein, *B.* **28**, 1464). Man extrahirt das mit HCl angesäuerte und eingeengte Product mit Aether und destillirt den Rückstand nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges. Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt. — Erstarrt in der Kälte. Schmelzp.: 34°. Kp: 280—285°. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_8H_{13}O$. Amorph. Schwer löslich in Wasser.

11) *ω-Isopropyllävulinsäure, 2-Methylheptanon(4)-Säure(7)* $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isooktenlacton — dargestellt durch langsame Destillation von Oxyisooktolacton $(CH_3)_2CH.CH_2.CH.CH(OH).CH_2$ / O——CO — mit überschüssigem Barytwasser (FITTIG, DE VOS, *A.* **283**, 294). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Gummiartig. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

12) *ββ-Dimethyl-γ-Acetobuttersäure, 3,3-Dimethylhexanon(5)-Säure(1)* $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Neben anderen Producten bei der Oxydation von Isoacetophoron mit verdünntem Permanganat (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 177; vgl. auch KERP, *A.* **290**, 142). Aus dem bei demselben Process entstehenden Anhydrid $C_8H_{12}O_2$ (s. u.) durch Erwärmen mit starkem Alkali (B., R.). Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Malonsäureester auf Phoron (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 19). — Flüssig. Kp_{12}: 145—147° (B., R.). Liefert mit $KMnO_4$ oxydirt a-Dimethylbernsteinsäure. — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallisirt aus Wasser. — $Ag.C_8H_{13}O_3$.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$. Kp: 213—217° (V., G.). Giebt beim Erwärmen mit Natriumalkoholat das Dimethylhydroresorcin.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{14}: 104° (B., R., *A.* **299**, 179).

Anhydrid $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C\langle{}^{CH_2.CO}_{CH:C.CH_3}\rangle O$. *B.* Neben anderen Producten bei der Oxydation des Isoacetophorons mit verdünntem Permanganat (B., R., *A.* **299**, 179). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{40}: 80°. Wird durch heisses Wasser und heisse Sodalösung nicht verändert. Reducirt $KMnO_4$; addirt Brom. Conc. Kalilauge löst erst bei 40—50° zu einem Salz, das beim Ansäuern die Dimethyl-Acetobuttersäure liefert.

13) *3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6)* $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben αα-Dimethylglutarsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 35 Thln. β-Dioxydihydrocampholensäure, gelöst in 400 g Wasser, mit der Lösung von 57 Thln. CrO_3 in 300 Thln. Wasser und 84 Thln. H_2SO_4 + 200 Thln. Wasser (TIEMANN, *B.* **30**, 253). Man destillirt das Product mit Wasserdampf und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Ligroïn, wobei Dimethylglutarsäure ungelöst zurückbleibt. — Entsteht neben αα-Dimethylglutarsäure bei allmählichem Eintragen der Lösung von 15—20 Thln. $KMnO_4$ in der 40—50-fachen Menge Wasser in eine gekühlte, wässerige Emulsion von 20 Thln. Isocampherphoron (T., *B.* **30**, 257). — Bei 7-stdg. Kochen von 2 Thln. Campholenoxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$, vertheilt in 50 ccm Wasser, mit 3 Thln. CrO_3 und 10 Thln. H_2SO_4 (von 50%) (T., *B.* **30**, 418). — Bei der Oxydation von Isolauronolsäure (S. 211) mit Chromsäure und H_2SO_4 (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 534; PERKIN, *Soc.* **73**, 844). — Durch Oxydation von 1,1,2-Trimethyl-Δ^3-Cyclopenten (s. S. 28) mit $KMnO_4$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 702). — Der Aethylester entsteht aus αα-Dimethylglutarsäureanhydrid durch folgeweise Einwirkung von $C_2H_5.ONa$, PCl_3 und Zinkmethyl (BLAISE, *C. r.* **128**, 183; *Bl.* [3] **21**, 719). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 48° (T., B., B.). Schmelzp.: 50—51° (P.) Kp_{10}: 150°. Kp_{13}: 160,5°. Kp_{20}: 178°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn (T., *B.* **28**, 2175). Bei Einwirkung von alkalischer Bromlösung entsteht 2,2-Dimethylpentandisäure. — **Ammoniumsalz.** Schmelzp.: 110°.

14) *1-Methylcyclohexanol(2)-Carbonsäure(4)* $CH_3.CH\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-4-Aethyloncyclohexanol(2) (s. S. 96) mit 4 Mol.-Gew. Brom, gelöst in überschüssiger Natronlauge (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2143). — Krystalle (aus Aethylacetat + Ligroïn). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Brom auf 190° entstehen p-Toluylsäure und 2-Oxy-p-Toluylsäure.

15) *2,2-Dimethyl-Hexanon(5)-Oxim(3)-Säure(1)-Methylester* $CH_3.CO.CH_2.C(:NOH).C(CH_3)_2.CO.OCH_3$ *s. Spl. zu I, 694.*

16) *o-Methylol-Hexahydrobenzoësäure* $C_6H_{10}(CO_2H)(CH_2.OH)$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1484.*

8. * Säuren $C_9H_{16}O_3$ (*S. 610*).

1) **Isoamylacetessigsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanon(6)* $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3$ (*S. 610*). ***Aethylester** $C_{11}H_{20}O_3 = C_9H_{15}O_3.C_2H_5$ (*S. 610*). Kp_{767}: 234—235° (BISCHOFF, *B.* **28**, 2627). $[\alpha]_D$: +7,71° (WELT, *Bl.* [3] **13**, 186).

4) **Campholactonsäure, Trimethylcyclopentanolcarbonsäure** (S. 610). *B.* Das Anhydrid entsteht aus γ-Lauronolsäure (s. S. 212) und verdünnter H_2SO_4 bei 100° (WALKER, HENDERSON, *Soc.* 67, 342; NOYES, *B.* 28, 555; *Am.* 17, 434). — $Ba(C_9H_{15}O_3)_2$ (bei 105°).

*Anhydrid (Campholacton) $C_9H_{14}O_2$ (S. 610) $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH.CO\\ CH_2\\ CH_3.CH.CH-O\end{matrix}$ (MAHLA, TIEMANN, *B.* 28, 2165); $(CH_3)_2C\begin{matrix}CH_2-CH\\ O\\ CO\\ (CH_3)C-CH_2\end{matrix}$ (PERKIN, *Soc.* 73, 815); $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CH_2\\ (CH_3)C-CH\\ CO-O\end{matrix}$ (BLANC, *Bl.* [3] 19, 352). — Schmelzp.: 48—49° (NOYES). Aeusserst beständig gegen $KMnO_4$.

Nitrosocampholacton $C_9H_{13}O_3N = C_9H_{13}O_2.NO$. *B.* Aus Hydroxylaminocampholacton durch Ferrichlorid (SCHRYVER, *Soc.* 73, 564). — Grüne Tafeln. Schmelzp.: 117°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Giebt die LIEBERMANN'sche Reaction.

Nitrocampholacton $C_9H_{13}O_4N = C_9H_{13}O_2.NO_2$. *B.* Aus Lauronolsäure (S. 211) durch mässige kurze Erwärmung mit Salpetersäure (D: 1.45) oder besser durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd-Dämpfen (SCHRYVER, *Soc.* 73, 561). — Scalenoëder-Vierlinge. Schmelzp.: 171°. Flüchtig unter 100°. Fast unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Neutral. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Hydroxylamino-Campholacton, von Zinn und Salzsäure zu Aminocampholacton reducirt.

6) **Dihydrohydroxycampholytsäure** $C_8H_{14}(OH).CO_2H$. *Darst.* Man giesst eine 20%ige Lösung von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ vorsichtig unter eine Lösung von 20 g Aminodihydrocampholytsäure in 19 ccm verdünnter H_2SO_4 (1:5) und 60 ccm H_2O, übersättigt zum Schluss mit verdünnter H_2SO_4 und entfernt dann durch Ligroïn Campholytsäure. Hierauf wird durch Aether die Dihydrohydroxycampholytsäure ausgezogen (NOYES, *B.* 28, 547; *Am.* 17, 425). — Kleine Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.: 132°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, mässig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Geht durch Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 in cis-Campholytsäure (S. 211) über. Beständig gegen $KMnO_4$. Mit rauchender HBr (+ Ligroïn) entsteht cis-trans-Campholytsäure-Hydrobromid $C_9H_{15}O_2Br$ (s. S. 202).

7) **α-Hydroxydihydrociscampholytsäure.** *B.* Aus dem Aethylester der α-Bromdihydrociscampholytsäure (S. 202) durch mehrtägiges Schütteln bei 30—40° mit Barytlösung (als Hauptproduct entsteht hierbei cis-Campholytsäure) (NOYES, *B.* 32, 2291). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leichter in Benzol.

8) **Hydroxylauronsäure** $OH.C_7H_{12}.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus dem Aethylester der Aminolauronsäure und HNO_2 (NOYES, *B.* 29, 2326). — Flüssig. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Hellgrünes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

9) **Isocampholacton** $C_9H_{14}O_2$. *B.* Beim Behandeln von Aminolauronsäure mit HNO_2 (NOYES, *B.* 28, 553; *Am.* 17, 432). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 23°.

10) **ε-Campholacton** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C-CH_2\\ O.CO-CH\\ CH_3.C-CH_2\end{matrix}$? *B.* Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid neben anderen Producten (LEES, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 1..). — Oel. $Kp_{..}$: 153—164°. Behandelt man ε-Campholacton mit PBr_5 und giesst das Reactionsproduct in Methylalkohol, so entsteht Bromdihydro-ε-Lauronolsäuremethylester (s. S. 203). Liefert beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 auf 90° Xylylsäure (1:3:4; Schmelzp.: 126°). Wird durch KOH in die Oxysäure $C_8H_{14}(OH).CO_2H$ verwandelt, welche leicht wieder in das Lacton übergeht. Bei der Einwirkung von Baryt auf ε-Campholacton entsteht eine syrupöse Säure $C_9H_{16}O_3$, die sich in zwei Isomere vom Schmelzp.: 109° und 152° zerlegen lässt (L., P., *P. Ch. S.* Nr. 203).

11) **Amylacetessigsäure, 3-Methylsäure-Oktanon(2)** $CH_3.CO.CH(CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$. Aethylester $C_{13}H_{24}O_3 = C_{11}H_{19}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und normalem Amyljodid (PONZIO, PRANDI, *G.* 28 II, 280). — Kp_{755}: 242—244°.

12) ***Isogeronsäure, 2,2-Dimethyl-Heptanon(6)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Aus Isogeraniumsäure (s. S. 215) durch Oxydation erst mit Permanganat in der Kälte, dann mit Chromsäuregemisch in der Wärme (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **31**, 883). — Oel. In Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. Liefert eine Semicarbazonsäure (Schmelzp.: 198°). Wird durch Bromnatron gespalten zu α,α-Dimethyladipinsäure und $CHBr_3$ bezw. CBr_4.

13) ***Geronsäure, 4,4-Dimethyl-Heptanon(6)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Jonons (s. Hptw. Bd. III, S. 117) mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* **31**, 859). — Oel. Geht durch Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in eine krystallisirende Semicarbazonsäure über, aus der sie durch alkoholische Schwefelsäure als Oel regenerirt wird. Brom und NaOH oxydirt zu β,β-Dimethyladipinsäure.

14) ***2,6-Dimethyl-Heptanon(5)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei Oxydation von Carvenon mit $KMnO_4$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2892). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{14}: 166—168°. D_{20}: 1,0214. n_D: 1,4488. Zerfällt durch Oxydation in Aceton und α Methylglutarsäure.

15) ***α-Isobutylävulinsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Heptanon(6)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrolyse von Acetylisobutylbernsteinsäureester mit conc. Salzsäure (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 57). — Oel. Kp_{30}: 190°. Giebt bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit Isobutylbernsteinsäure.

16) ***2-Methyl-3-Methylsäure-Hepten(5)-ol(2)*** $(CH_3)_2C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CH:CH.CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Cineol- oder Cineolensäure mit Wasser auf 160° (RUPE, *C.* **1898** II, 1055). — Kleine Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 53—54°. Kp_{13}: 158—160°. — Mg-Salz. Unlöslich in Wasser.

17) ***β-Isopropyl-γ-Acetobuttersäure, 3-Methoäthyl-Hexanon(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH[CH(CH_3)_2].CH_2.CO_2H$. Aethylester $C_{11}H_{20}O_3 = C_9H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Isobutylidenacetessigester und Malonsäureester werden in Gegenwart von Kaliumäthylat condensirt (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **126**, 251). — Aetherisch riechendes Oel. Kp: 170°. Giebt bei Einwirkung von Na-Aethylat Diisopropylhexendisäureäthylester.

9. *Säuren $C_{10}H_{18}O_3$ (*S. 611—612*).

5) ****Oxymenthylsäure, 2,6-Dimethyloktanon(3)-Säure(8)*** (*S. 611*) $CH_3.CH(CH_3).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Menthon bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 30 Thln. Menthol, gelöst in 30 Thln. Eisessig, in das Gemisch aus 22,5 Thln. CrO_3, 22,5 Thln. Wasser und 150 g Eisessig (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 368). Zur Reinigung wird das Barymsalz und aus diesem das Silbersalz dargestellt. — Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. 2,6-Dimethyloktanoxim(3)-Säure mit 5 Thln. verdünnter H_2SO_4 (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 27). — Beim Kochen von 1-Methyl-4-Isobutyrylcyclopentanon(3) mit Wasser (B., O.). — Goldgelbes Oel. Kp_{40}: 182—185° (WAGNER, *B.* **27**, 1642). Kp_{20}: 186—187° (B., O.). Kp: 292° (fast unzersetzt) (B., M.). Elektrisches Leitvermögen: K = 0,0021. Mit Brom (+ $CHCl_3$) entsteht ein Dibromderivat. Bei der Oxydation entsteht β-Methyladipinsäure. Beim Kochen mit Natrium (+ absolutem Alkohol) entsteht 2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure. — Barym-Salz. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. — $Cu(C_{10}H_{17}O_3)_2$. Blaugrüne Nädelchen.

*Aethylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$ (*S. 611*). Kp_{20}: 153—155° (BAEYER, OEHLER). — Zerfällt mit Natrium (+ Xylol) in 1-Methyl-4-Isobutyrylcyclopentanon(3) und Alkohol.

Dibromderivat $C_{10}H_{16}O_3Br_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxymenthylsäure und 3 Mol.-Gew. Brom (+ $CHCl_3$) (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 374). — Hellbrauner Syrup.

8) ***Oxydihydrogeraniumsäure, 2,6-Dimethyl-Okten(2)-ol(6)-Säure(8)*** $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Aethylester durch Verseifung mit alkoholisch-wässerigem Kali von 15% (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 393; TIEMANN, *B.* **31**, 826). — Zähes, hellgelbes Oel. Kp_8: 168°. D^{16}: 1,020. n_D: 1,46998. Liefert mit H_2SO_4 von 70% Isogeraniumsäure, mit Acetanhydrid gekocht Geraniumsäure (S. 214—215).

Aethylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Condensation von Methylheptenon mit Jodessigsäureäthylester (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 393) oder Bromessigsäureäthylester (TIEMANN, *B.* **31**, 826) in Gegenwart von Zink und Zersetzung des Condensationsproductes mit H_2O. — Farblose Flüssigkeit. Kp_7: 125—135°. K_{25}: ca. 150°. $D^{17,5}$: 0,9621. n_D: 1,45759. Wird durch wässerig-alkoholisches Kali langsam zur Säure verseift. Beim Kochen mit Eisessig und $ZnCl_2$ entsteht Geraniumsäureäthylester. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetat (Kp_7: 140°; Kp: 250°).

9) ***4,4-Dimethyl-Oktanon(2)-Säure(8)*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-Acetyl-2,2-Dimethylcyclohexanon(6) mit alkoholischem KOH (Léser, *C. r.* **128**, 734; *Bl.* [3] **21**, 548). — Kp_{20}: 190—191°. Wird von Hypobromit zu Dimethylpimelinsäure oxydirt. — Baryum-Salz. Zerfliesslich. — $C_{10}H_{17}O_3.Ag$. Löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. Fruchtartig riechendes Oel. Kp_{20}: 149° (Léser, *C. r.* **128**, 734).

10) ***3-Methoäthyl-Heptanon(6)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH[.CH(CH_3)_2].CH_2.CO_2H$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 50 g Tetrahydrocarvon und 40 g Isoamylnitrit während eines Tages, unter Kühlung und Umrühren, mit 30 g conc. HCl und kocht die nach 24 Stunden durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern und Extrahiren mit Aether erhaltene Oximidosäure 2 Stunden lang mit 12 Thln. verdünnter H_2SO_4 (Baeyer, Oehler, *B.* **29**, 31). Zur Reinigung wird das Semicarbazon dargestellt und durch 2—3-stdg. Kochen von 18 g mit 15 Thln. Kalilauge von 20% zersetzt. — Bei 1-stdg. Kochen von 1-Acetyl-4-Isopropylcyclopentanon(2) mit verdünnter Kalilauge (B., O.). — Krystalle. Scheidet sich aus wässeriger Lösung zuerst ölig ab. Schmelzp.: 40°. Kp_{20}: 192°. Liefert beim Kochen mit $KMnO_4$-Lösung von 5% Isopropylbernsteinsäure.

Aethylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. Kp_{12}: 143—146° (Baeyer, Oehler). Mit Natrium + Xylol entsteht 1-Acetyl-4-Isopropylcyclopentanon(2).

11) ***Aethylisobutylacetessigsäure, 2-Methyl-4-Aethyl-4-Methylsäure-Hexanon(5)*** $CH_3.CO.C(C_2H_5)[CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Isobutylacetessigester, Natriumäthylat und C_2H_5J (Guye, Jeanprêtre, *Bl.* [3] **13**, 183). — Kp: 230—233°. D^{15}: 0,954.

12) ***Oxydihydrocampholensäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH.CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_3.CH.CH(OH).CH_2\end{matrix}$ (?).

a) ***Syn-Form*** (OH und $CH_2.CO_2H$ in cis-Stellung). *Darst.* Man kocht 3 Vol. des Anhydrids (s. u.) mit 1 Vol. Natronlauge von 30% und fällt vorsichtig durch verdünnte H_2SO_4 (Tiemann, *B.* **30**, 408). — Glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Ligroin, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Ist in reinem Zustande sehr beständig. Beim Erwärmen mit säurehaltigem Wasser erfolgt aber sofort Bildung von Anhydrid. Wird von alkalischer $KMnO_4$-Lösung langsam verbrannt. — Ammoniumsalz. Schmelzp.: 138°. Zerfällt bei 200° in NH_3, H_2O und Anhydrid. — $Na.C_{10}H_{17}O_3 + 6H_2O$. Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol.) Schmilzt nicht bis 250°. — $Na_2.C_{10}H_{16}O_3$. Wird aus der Lösung der Säure in überschüssiger Natronlauge durch wenig Alkohol und Aether in langen Prismen (Schmelzp.: 89°) gefällt. Wird durch CO_2 zerlegt.

Anhydrid, Dihydrocampholenlacton $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxydihydrocampholenamid $C_{10}H_{19}NO_2$ mit Säuren (Tiemann, *B.* **30**, 329). Beim Stehen von Dihydrocampholenimid $C_{10}H_{17}NO$ mit Mineralsäuren (T., *B.* **30**, 329). Bei 3-tägigem Stehen von act. Campholenamid-Hydrojodid an feuchter Luft (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 839). Bei kürzerem Kochen von α- oder β-Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ mit HJ (T., *B.* **30**, 405). Bei längerem Kochen von Campheroxim mit mässig verdünnter H_2SO_4 (T., *B.* **30**, 405). Scheidet sich beim Stehen der wässerigen Lösung von salzsaurem Isoaminocampher aus (Tiemann, *B.* **28**, 1084, 2170). Zur Reinigung leitet man NH_3 in die ätherische Lösung des Lactons, filtrirt die gefällten Salze ab, schüttelt das ätherische Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 und destillirt es im Vacuum. — Erstarrt im Kältegemisch zu farnkrautartigen Krystallen. Schmelzp.: 30°. Siedet bei 256° ohne sich in Campholensäure umzuwandeln. Kp_{18}: 139°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Wasser. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Inactiv. Molekulare Verbrennungswärme: 1352,8 Cal. bei const. Vol. (Berthelot, Rivals, *A. ch.* [7] **7**, 48). — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht das Anhydrid $C_{10}H_{16}O_3$ der Dioxydihydrocampholensäure $C_{10}H_{18}O_4$ (T., *B.* **28**, 2174). Bei raschem Verseifen mit alkoholischem Kali entstehen Oxydihydrocampholensäure und Campholen C_9H_{16}.

γ-Bromdihydrocampholenlacton $C_{10}H_{15}O_2Br = \begin{matrix}(CH_3)_2C & CH—CH_2 \\ | & CHBr \\ CH_3.CH & .CH.O.CO\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 90 g Brom + 100 g $CHCl_3$ in die Lösung von 100 g β-Campholensäure in 300 ccm $CHCl_3$ (Tiemann, *B.* **30**, 414). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von kalter Natronlauge nicht angegriffen. Conc. Kalilauge erzeugt Campholenoxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Nitrodihydrocampholenlacton (Nitrocampholensäure, Nitrocampholenolid)

$$C_{10}H_{15}O_4N = \begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{---}C(NO_2)\text{---}CH_2 \\ \quad | \qquad\quad CH_2 \qquad | \\ CH_3.CH.CH.O.CO \end{array}$$

. *B.* Entsteht neben Oxalsäure beim Erwärmen eines Gemisches aus 2 Thln. Campholensäure und 1 Thl. Wasser mit 2 Thln. conc. HNO_3 (KACHLER, SPITZER, *M.* **4**, 648; ZÜRRER, *B.* **18**, 2228). — Beim Einleiten, schliesslich unter Kühlung, von $1^1/_2$ Mol.-Gew. NO_2 in inactive Campholensäure (BÉHAL, BLAISE, *Bl.* [3] **15**, 27). Man lässt etwas stehen und krystallisirt dann aus Alkohol um. — Beim Erhitzen von β-Oxydihydrocampholenlacton $C_{10}H_{16}O_3$ mit HNO_3 (D: 1,27) (TIEMANN, *B.* **30**, 412). — Wollige, monokline Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175° (B., B.). Unlöslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Beim Erhitzen mit $NaHCO_3$ entsteht Campholenlacton $C_{10}H_{14}O_2$ (S. 260) und beim Erhitzen mit Kalilauge Campholenoxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (T.).

Aminodihydrocampholenlacton $C_{10}H_{17}O_2N$. *B.* Beim Behandeln von Nitrocampholensäure mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, *M.* **4**, 650; BÉHAL, BLAISE, *Bl.* [3] **15**, 29). — Geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in Campholenlacton $C_{10}H_{14}O_2$ über (TIEMANN, *B.* **30**, 413). — $C_{10}H_{17}NO_2.HCl$. Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

b) ***Anti-Form*** (OH und $CH_2.CO_2H$ in trans-Stellung). *B.* Bei mehrstdg. Erhitzen von Pinonsäure (S. 262) mit conc. alkoholischem Kali auf 280° (TIEMANN, *B.* **30**, 409). — Nadeln. Destillirt unzersetzt. Schmelzp.: 105°. — Wird von Oxydationsmitteln zu Pinonsäure oxydirt.

13) ***Säure*** $C_{10}H_{18}O_3$. *B.* Bei der Oxydation von Tetrahydroeucarvon mit $KMnO_4$ (BAEYER, *B.* **31**, 2073). — Giebt bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung eine Säure vom Schmelzp.: 101—102,5°, welche wahrscheinlich gem.-Dimethylpimelinsäure ist.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = C_{10}H_{18}O_2{:}N(OH)$. Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 101—102° (B.).

14) ***Thujamenthonketonsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$. *B.* Bei der Oxydation von Thujamenthon mit Chromsäure (WALLACH, *B.* **30**, 427). — Giebt ein bei 174,5° schmelzendes Semicarbazon. Liefert bei Einwirkung von Natriumhypobromit eine zweibasische Säure $C_9H_{16}O_4$ unter Abspaltung von CBr_4.

15) ***Lacton*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{12}\Big\langle\begin{array}{l} CH.CH_3 \\ \quad >O \\ CO \end{array}$. *B.* Durch Oxydation von α-Fenchocarbonsäure mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **300**, 304). — Schmelzp.: 64,5°. Unlöslich in kaltem Alkali.

16) ***Campholid*** $C_{10}H_{16}O_2$. Lacton einer Säure $C_{10}H_{18}O_3$ s. S. 215.

10. * Säuren $C_{11}H_{20}O_3$ (*S. 612*).

3) ***Undekanon(10)-Säure(1)*** $CH_3.CO.(CH_2)_8.CO_2H$ (?). *B.* Durch 3-tägiges Stehen bei 0° eines unter Kühlung bereiteten Gemisches aus 1 Thl. Undekolsäure (S. 216) mit 5 Thln. Vitriolöl (vorher verdünnt mit 12 % Wasser) (WELANDER, *B.* **28**, 1449). Man giesst auf Eis. — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 49°. — $Ag.C_{11}H_{19}O_3$. Niederschlag.

11. * Säuren $C_{12}H_{22}O_3$ (*S. 612*).

4) ***Lanolinsäure.*** *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 5 g Lanolinalkohol $C_{12}H_{24}O$ (S. 87) mit 10 g CrO_3 und 200 g Eisessig (MARCHETTI, *G.* **25** I, 47). — Krystallpulver. Schmelzp.: 75—77°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag.

5) ***o-Oxyamyl-Hexahydrobenzoësäure*** = $C_6H_{10}.(CO_2H).[CH(OH).C_4H_9]$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1484.*

14. * Säuren $C_{16}H_{30}O_3$ (*S. 612*).

4) ***Ketopalmitinsäure, Hexadekanon(8)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_7.CO.(CH_2)_6.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Palmitolsäure (S. 216) in Vitriolöl (BODENSTEIN, *B.* **27**, 3400). — Schmelzp.: 74°. — Wird das entsprechende Oxim mit Vitriolöl erwärmt und das gebildete Umwandlungsproduct mehrere Stunden mit rauchender HCl auf 190° erhitzt, so entstehen Pelargonsäure, Oktylamin, Korksäure und Aminoheptylsäure.

15. *Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ (*S. 612—614*).

2) ***Ricinolsäure, cis-Oktadeken(9)-ol(12)-Säure(1)** (*S. 613*) $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH:CH.C_7H_{14}.CO_2H$ (GOLDSOBEL, *B.* **27**, 3121) = $\begin{matrix} C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.C.H \\ \ddot{} \\ CO_2H.C_7H_{14}.C.H \end{matrix}$. Schmelzp.: 4—5° (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 246). Für die Lösung in Aceton ist $[\alpha]_D$: +6,25° bei c = 4,8 (WALDEN, *B.* **27**, 3472). Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Condensationsmittel, allmählich in Polyricinolsäuren über. Aus letzteren kann die Ricinolsäure durch Verseifen mit heissem, alkoholischem KOH wieder gewonnen werden (H. MEYER, *Ar.* **235**, 186).

Triricinoleïn (künstliches Ricinusöl) $C_{57}H_{104}O_9 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 230° von 42 g Glycerin mit 200 g Ricinolsäure (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 244). — *Darst.* 200 g Ricinolsäure werden mit 42 g trockenem Glycerin unter Einleiten von CO_2 auf 280—300° erhitzt, bis nur noch wenig Wasserdampf entweicht (MEYER, *Ar.* **235**, 189). — Fast farbloses, neutrales, abführend wirkendes Oel. D: 0,959—0,984. $[\alpha]_D$: +5,16°. Mischbar mit absolutem Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroïn. Bei 2-stdg. Kochen mit 3 Thln. Toluol entstehen die Anhydride $C_{57}H_{102}O_8$ (mischbar mit Ligroïn) und $C_{114}H_{206}O_{17}$ (schwer löslich in Ligroïn). Giebt mit salpetriger Säure kein festes Ricinelaïdin, wie natürliches Ricinusöl. Zeigt Neigung zur Polymerisation, wobei das specifische Gewicht sich erhöht.

* Ricinelaïdinsäure, trans-Oktadeken(9)-ol(12)-Säure(1) $C_6H_{13}.CH(OH).\begin{matrix} CH_2.C.H \\ \ddot{} \\ H.C.C_7H_{14}.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 613*). *Darst.* Die rohe Säure aus 500 g Ricinusöl wird mit 200 ccm HNO_3 von 50% auf 55° erwärmt, dann allmählich 15 g KNO_2, gelöst in 200 ccm H_2O, zugesetzt und 10 Minuten lang auf 100° erwärmt. Man krystallisirt das Product aus Ligroïn um (MANGOLD, *M.* **15**, 308). — Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c = 12 ist $[\alpha]_D$: +6,67° (WALDEN, *B.* **27**, 3472). Beim Destilliren im Vacuum entsteht die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (S. 217, Nr. **14**, 4). Wird von HJ + Phosphor und Jod zu Stearinsäure reducirt.
S. 613, Z. 3 v. u. statt: „$C_{28}H_{32}Br_2O_3$" *lies:* „$C_{18}H_{32}Br_2O_3$".

4) ***Rapinsäure** (*S. 614*). *Rapinsäure hat die Zusammensetzung* $C_{18}H_{34}O_2$. Sie wird von HJ zu Stearinsäure reducirt (ZELLNER, *M.* **17**, 311).

6) ***9-Ketostearinsäure, Oktodekanon(9)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_8.CO.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Aethylester bei mehrstdg. Erwärmen von 12-Chlor-9-Ketostearinsäure, gelöst in Alkohol, mit Zink und HCl auf 85° (BEHREND, *B.* **29**, 807). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°.

12-Chlor-9-Ketostearinsäure $C_{18}H_{33}O_3Cl = CH_3.(CH_2)_5.CHCl.CH_2.CH_2.CO.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in die Lösung von 9-Keto-12-Oxystearinsäure in Eisessig (BEHREND, *B.* **28**, 2248). — Krystalle (aus Alkohol von 96%). Schmelzp.: 64°. Beim Kochen mit Zinkstaub + Eisessig (+ wenig HCl) entsteht Stearolsäure. Mit Natriumamalgam entsteht 9-Keto-11,12-Oelsäure (S. 264).

12-Brom-9-Ketostearinsäure $C_{18}H_{33}O_3Br = CH_3.(CH_2)_5.CHBr.CH_2.CH_2.CO.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von HBr-Gas in die Lösung von 9-Keto-12-Oxystearinsäure in Eisessig (BEHREND, *B.* **29**, 806). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 55°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und Benzol. Wird schon bei öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol in Ketooxystearinsäure zurückverwandelt.

11,12-Dibrom-9-Ketostearinsäure $C_{18}H_{32}O_3Br_2 = CH_3.(CH_2)_5.CHBr.CHBr.CH_2.CO.(CH_2)_7.COOH$. *B.* Aus 9-Keto-11,12-Oelsäure, gelöst in CS_2, und 1 Mol.-Gew. Brom (BEHREND, *B.* **28**, 2249). — Oel. Beim Erhitzen mit HJ auf 180° entsteht Stearinsäure.

Isonitrosoketostearinsäure *s. Spl. zu Bd. I, S. 695* (Ketoximketostearinsäure).

7) ***10-Ketostearinsäure, Oktodekanon(10)-Säure(1)*** $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_8.CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Stehen einer Lösung von 1 Thl. Stearolsäure in 5 Thln. Vitriolöl (BARUCH, *B* **27**, 174). Man giesst in Wasser. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol. — NH_3O erzeugt Ketoximstearinsäure. Diese giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° Sebacinoktylamidsäure $NH(C_8H_{17}).CO.(CH_2)_8.CO_2H$ und Nononyl-9-Aminononansäure $NH(CO.C_8H_{17}).(CH_2)_8.CO_2H$.

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41° (BARUCH).

8) ***Lichesterylsäure.*** *B.* Durch 6-stdiges Kochen von Lichesterinsäure (s. Hptw. I, 625 u. Spl. dazu) mit der 20fachen Menge 10%iger Kalilauge unter CO_2-Abspaltung (SINN-

HOLD, *Ar.* **236**, 515). — Rhombische Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 83,5—84°. Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform. Scheidet, in Wasser suspendirt, mit NH_3 kein krystallinisches Ammoniumsalz ab (Unterschied von Lichesterinsäure). Giebt, mit conc. HJ und amorphem P 8—10 Stunden auf 220—250° erhitzt, ein dickes, geruchloses, in Wasser unlösliches phosphorhaltiges Oel. Wird von Brom und Permanganat nicht angegriffen. — Salze: $Cu(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Amorph hellblau, unlöslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform, Petroleumäther, Alkohol und Benzol. — Ein basisches Cu-Salz entsteht auf Zusatz von $CuSO_4$ zu einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak als krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{33}O_3$. Amorph, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Petroleumäther, löslich in CS_2, warmem Chloroform und warmem Alkohol.

9) ***Säure aus Quittensamen.*** *V.* Im fetten Oel des Quittensamens, zumeist als Glycerid gebunden (HERRMANN, *Ar.* **237**, 364). — Hellgelbes Oel. D: 0,8931. Oxydirt sich leicht an der Luft. — Ag-Salz. Voluminöser, sich schnell zersetzender Niederschlag. — $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2Ba$. Gelbliche, durchschimmernde Masse aus Aether. Schmelzp.: 79°.

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Bewegliche Flüssigkeit. $Kp_{7,5}$: 223—226°. D: 0,8861 (HERRMANN, *Ar.* **237**, 364).

17. *Säuren $C_{22}H_{42}O_3$ (*S. 614*).

3) ***Ketobehensäure*** $C_8H_{17}.CO.[CH_2]_{12}.CO_2H$. *B.* Man übergiesst Behenolsäure mit Vitriolöl und giesst nach 3 Stunden in Wasser (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 838; **27**, 176). Bei 3-stdg. Stehen von 5 g Chlorbrassidinsäure mit 150 g Vitriolöl (D: 1,83) (FILETI, *G.* **23** II, 399). Bei 6-stdg. Kochen von 1 Thl. Chlorerucasäure mit 10 Thln. Vitriolöl (F., BALDRACCO, *G.* **24** II, 290). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Unlöslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol. — Na.Ā (bei 100°). Mikroskopische Nadeln (F.). — $Ag.C_{22}H_{39}O_3$ (bei 105°). Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylester $C_{23}H_{44}O_3 = C_{22}H_{41}O_3.CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 57—58° (FILETI).

Aethylester $C_{24}H_{46}O_3 = C_{22}H_{41}O_3.C_2H_5$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 54° (FILETI).

Ketobehensäurehydrazon $C_{44}H_{84}O_4N_2 = C_8H_{17}.C[(CH_2)_{12}.CO_2H]:N.N:C(C_8H_{17}).(CH_2)_{12}.CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Ketobehensäure mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat und 3 Mol.-Gew. NaOH (BARUCH, *B.* **26**, 1872). — Schmelzp.: 56°.

Isonitrosoketobehensäure (Ketoximketobehensäure) *s. Spl. zu Bd. I, S. 696.*

C. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 614—625*).

I. *Säuren $C_4H_4O_3$ (*S. 615—616*).

1) ****Buten(2)-al-Säure*** $CHO.CH:CH.CO_2H$ (*S. 615*).

***Mucochlorsäure** (*S. 615*) $C_4H_2O_3Cl_2$. Zur Constitution vgl. HILL, *Am.* **19**, 627. — *Darst.* (vgl. auch DUNLAP, *Am.* **19**, 641): Durch Erhitzen von Furfurol mit MnO_2 und Salzsäure (SIMONIS, *B.* **32**, 2085). — Monokline Prismen aus Aether und Ligroïn. Schmelzpunkt: 127°.

Mucochlorylchlorid $C_4HO_2Cl_3 = CHO.CCl:CCl.COCl$. *B.* Aus Mucochlorsäure durch Erhitzen mit PCl_5 (DUNLAP, *Am.* **19**, 641). — Kp_{15}: 100—101°.

Mucochlorsäurebromid $C_4HO_2Cl_2Br = CHO.CCl:CCl.COBr$. Grosse Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36° (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 285). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Mit $SnCl_2$ + HCl entsteht Dichloroxycrotonsäure-Anhydrid (s. S. 240). Mit HJ entsteht bei 100° β-Chlor-α-Jodoxycrotonsäure-Anhydrid.

***Mucobromsäure** $C_4H_2O_3Br_2 = \begin{matrix} Br.C.CHO \\ \because \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 615*). Zur Constitution vgl. HILL, *Am.* **19**, 627. *B.* Beim Eintragen von $AgNO_3$-Lösung in die ammoniakalische Lösung von Tetrabromcrotonsäure (PINNER, *B.* **28**, 1886). — *Darst.* Durch Kochen von Furfurol mit Brom und Wasser (SIMONIS, *B.* **32**, 2085). — Wasserklare, monokline Krystalle vom Habitus rhombischer Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 125° (S.). Schmelzp.: 120—122° (P.). — $NaNO_2$ erzeugt Nitromalonsäurealdehyd (s. Spl. zu Bd. I, S. 966) (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 89). PJ_2 erzeugt αβ-Dibromoxycrotonsäureanhydrid $C_4Br_2O_2$ und Bromjodoxycrotonsäureanhydrid. Liefert mit NH_3O das Oximanhydrid $C_4HO_2NBr_2$ (S. 193). Einwirkung

von Anilin vgl. auch LIEBERMANN, *B.* **30**, 694. Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydrazin vgl. BISTRZYCKI, SIMONIS, *B.* **32**, 534.

*Dibrommaleïnsäurealdehyd $C_4H_2O_2Br_2$ (*S. 615*). *Der Körper hat die Constitution* $\begin{matrix}CBr.CH_2\\ \ddot{}\\ CBr.CO\end{matrix}\!\!>O$. *Siehe daher Anhydrid der α-β-Dibrom-γ-Oxycrotonsäure S. 241.*

***Mucobromsäurebromid** $C_4HO_2Br_3$ = CHO.CBr:CBr.COBr (*S. 615*). *B.* 3 Mol.-Gew. Mucobromsäure werden mit 1 Mol.-Gew. PBr_3 auf 100—115° erwärmt und das Product mit Wasser zersetzt (JACKSON, HILL, *Am.* **3**, 45; HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 202). Findet sich unter den Einwirkungsproducten von Bromwasser auf *βγ*-Dibrombrenzschleimsäure (H., C., *Am.* **16**, 204). — Schmelzp.: 56—57°. Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht *αβ*-Dibromoxycrotonsäure-Anhydrid (S. 241). Beim Erhitzen mit Brom auf 130° entsteht der Körper $C_4O_2Br_4$ (s. u.). Bei kurzem Kochen mit HJ entsteht Bromjodoxycrotonsäure-Anhydrid $C_4H_2BrJO_2$ (S. 241).

Verbindung $C_4O_2Br_4$ = $\begin{matrix}CBr.CBr_2\\ \ddot{}\\ CBr.CO\end{matrix}\!\!>O$(?). *B.* Beim Erhitzen von Mucobromsäurebromid mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 125° (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 207). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58—59°. Riecht stechend. Aeusserst löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Dibrommaleïnsäure. Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht das Säureanhydrid $C_4H_2Br_2O_2$.

**Stickstoffhaltige Umwandlungsproducte der Mucobromsäure* (*S. 616*).

b) ***Säure** $C_3H_3O_4N$ (*S. 616*). *Die Verbindung ist als Nitromalonsäurealdehyd* $CH(NO_2)(CHO)_2$ *erkannt worden* (HILL, TORRAY, *Am.* **22**, 89); *s. daher Spl. zu Bd. I, S. 966.*

Hydroxylamin-Derivate der Mucochlorsäure und Mucobromsäure s. S. 192 bis 193.

2. *Säuren $C_5H_6O_3$ (*S. 616—619*).

2) ****Tetrinsäure, α-Methyltetronsäure*** (*S. 616*). Constitution: $\begin{matrix}H_2C.O.CO\\ HO.C{=}{=}C.CH_3\end{matrix}$?, vgl. CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2726. *B.* Bei mehrstdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von *γ*-Brommethylacetessigester (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **29**, 1047). — *Darst.* {Man übergiesst 72 g Methylacetessigester mit 10 g Wasser und setzt, unter Abkühlen, allmählich 80 Thle. Brom hinzu.} Man wäscht das Product mit Eiswasser und erhitzt es 2 Stunden lang auf 130° (WOLFF, *A.* **288**, 16; {vgl. DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 451; *Bl.* **33**, 518)}. — Lange Nadeln oder trikline Prismen (aus Wasser). — Kp: 292° (unter theilweiser Zersetzung). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: WALDEN, *B.* **24**, 2027. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Propionsäure, Glykolsäure und eine syrupförmige Säure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entstehen CO_2, Propionsäure und Aethylketol. Beim Kochen mit Anilin entsteht Methyltetronsäureanilid. Mit Brom und Wasser entsteht Brommethyltetronsäure und dann *α*-Dibrommethylketol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ u. s. w. entstehen CO_2, Diacetyl, Ameisensäure, Propionsäure und Aethylketol(?). Liefert mit $NaNO_2$ und Eisessig oder Salpetersäure Nitrosomethyltetronsäure und Oximinopropioglykolsäure. Mit $NaNO_2$ und Wasser entsteht *α*-oximinopropioglykolsaures Natrium. Der Rückstand nach dem Eindampfen von Tetrolsäure mit sehr verdünnter $NaNO_2$-Lösung wird durch wenig conc. HNO_3 blau gefärbt. Mit NH_3O entsteht die bei 166° unter Zersetzung schmelzende Verbindung $C_4H_8N_2O_3$ (WOLFF, *A.* **291**, 229). — $Ca(C_5H_5O_3)_2$. Feine Nadeln. Löslich in 6 Thln. Wasser, weniger in warmem Wasser (W.).

Methylester $C_6H_8O_3$ = $\begin{matrix}H_2C.O.CO\\ CH_3O.C{=}{=}C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus tetrinsaurem Ag und CH_3J in Benzol (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2731). — Flüssig. Kp: 215—220°.

Chlorid $C_5H_5O_2Cl$. Beim Behandeln von Tetrinsäure, in Gegenwart von etwas $CHCl_3$, mit PCl_5 entsteht ein Chlorid $C_5H_5O_2Cl$ (Kp_{26}: 106,5—107,5°), das im Kältegemisch Prismen (Schmelzp.: 30°) ausscheidet.

***Bromtetrinsäure, Brommethyltetronsäure** $C_5H_5O_3Br$ = $CH_3.CBr\!\!<\!\!\begin{matrix}CO.CH_2\\ CO.O\end{matrix}$ (*S. 617*). *B.* Beim Schütteln von 10 g Tetrinsäure, gelöst in 50 g $CHCl_3$, mit 14 g Brom (+ 4 ccm Wasser) (WOLFF, *A.* **288**, 24; vgl. MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* **28**, 2608). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in HBr, CO_2, Diacetyl, Tetrinsäure und Bromäthylketol(?). $NH_3O.HCl$ erzeugt Oximinobrommethylbutyrolacton (s. S. 255).

Nitrosomethyltetronsäure $C_5H_5O_4N = CH_3.C(NO)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CO.O}$. *B.* Beim Einleiten (unter Kühlung) von N_2O_3 in mit Eisessig übergossene Tetrinsäure (Wolff, *A.* **288**, 28). — Mikroskopische Prismen (aus Aceton + Wasser). Schmelzp.: 130—131° (unter Gasentwickelung). Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (oder conc. HCl) in HNO_2, Tetrinsäure, und wenig α-Oximinopropionsäure. Wird von kalter conc. HCl nicht angegriffen. Zerfällt mit kaltem conc. NH_3 in HNO_2, Tetrinsäure, α-Oximinopropionsäureamid und Glykolsäure(?). Beim Kochen mit Natriumacetat entsteht α-Oximinopropioglykolsäure.

Oximinobrommethylbutyrolacton $C_5H_6O_3NBr = \genfrac{}{}{0pt}{}{C(N.OH).CH_2}{CBr(CH_3).CO}>O$. *B.* Aus 2 Thln. gepulverter Brommethyltetronsäure (s. S. 254) und 1 Thl. $NH_3O.HCl$, gelöst in Wasser (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 250). — Grosse Prismen (aus absolutem Aether + Ligroïn). Schmelzp.: gegen 128°. Zerfällt mit Wasser bei 80—90° in CO_2, Diacetyl u. s. w. Löslich in NH_3 und Soda, unter Gelbfärbung.

3) ****Acetylacrylsäure, Penten(2)-on(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH:CH.CO_2H$ (*S. 617*). *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 10 g Chloralaceton $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ mit 50 ccm Sodalösung von 4% (Königs, Wagstaffe, *B.* **26**, 555). Beim Behandeln von Methylbrenzschleimsäure mit Bromwasser (Hill, Jennings, *Am.* **15**, 172).

Dichloracetyl-β-Chloracrylsäure, 3,5,5-Trichlorpenten(2)-on(4)-Säure(1) $C_5H_3O_3Cl_3 = CHCl_2.CO.CCl:CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Amids oder des 1,3,3-Trichlor-4-Iminocyclopentenon(2) mit conc. Salzsäure auf 100° (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 1673). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 106—107°. Ziemlich löslich in Wasser, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Trichloracetyl-β-Chloracrylsäure, 3,5,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Säure(1) $C_5H_2O_3Cl_4 = CCl_3.CO.CCl:CH.CO_2H$. *B.* Man übergiesst fein zerriebenes Pentachlor-m-diketo-R-hexen bei 0° mit 30 Thln. Chlorkalklösung (mit 1,12—1,15% HClO) (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 506). Beim Behandeln einer Lösung von Dichlordiketo-R-Penten $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO}{CCl.CO}>CHCl$ in verdünnter Essigsäure mit Chlorkalklösung (Z., F., *B.* **26**, 518). Aus dem entsprechenden Amid und conc. Salzsäure bei 100° (Z., F., *B.* **26**, 1675). Beim Sättigen einer Lösung von Dichloracetyl-β-Chloracrylsäure in Soda mit Chlor (Z., F., *B.* **26**, 1679). — Atlasglänzende, fettige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 126°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn. Beim Stehen mit Soda erfolgt Spaltung in $CHCl_3$ und Chlormaleïnsäure.

Methylester $C_6H_4O_3Cl_4 = C_5HCl_4O_3.CH_3$. Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 71° (Z., F.).

Dichloracetyl-αβ-Dichloracrylsäure, 2,3,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Säure(1) $C_5H_2O_3Cl_4 = CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid und conc. Salzsäure (Z., F., *B.* **26**, 1680). Bei 8—10-stdg. Erhitzen auf 150° von 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopentenon(2) mit conc. HCl (Z., F., *B.* **26**, 1679). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn.

* **Perchloracetylacrylsäure, 2,3,5,5,5-Pentachlorpenten(2)-on(4)-Säure(1)** $C_5HO_3Cl_5 = CCl_3.CO CCl:CCl.CO_2H$ (*S. 618*). *B.* Aus 2,3,5,5 Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Säure (s. o.) und HClO (Z., F., *B.* **26**, 1680). Man übergiesst Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ mit Wasser, fügt in drei Portionen 1½ Mol.-Gew. Soda hinzu, bis zur schwach alkalischen Reaction, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether übergegangene Product behandelt man mit verdünnter Chlorkalklösung (Z., F., *B.* **26**, 511). — Schmelzp.: 51—52°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 85—86° (Z., F., *B.* **26**, 1677).

Bromacetylacrylsäure, Brompenten(2)-on(4)-Säure(1) $C_5H_5O_3Br$. *B.* Beim Behandeln von Brommethylbrenzschleimsäure mit Bromwasser (Hill, Jennings, *Am.* **15**, 179). — Schmelzp.: 61°.

Tribromacetylacrylsäure, 5,5,5-Tribrompenten(2)-on(4)-Säure(1) $C_5H_3O_3Br_3 = CBr_3.CO.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) mit 72 g Salpetersäure (1 Thl. conc. Säure, 2 Thle. Wasser) (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 199). Die vom gebildeten Oel abgehobene Lösung wird über Kalk im Vacuum eingeengt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug und extrahirt den Rückstand mit warmem $CHCl_3$. — Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 156° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in $CHCl_3$. Soda bewirkt Spaltung in $CHBr_3$ und Maleïnsäure.

Tribromacetylbromacrylsäure, Tetrabrompenten(2)-on(4)-Säure(1) $C_5H_2O_3Br_4$ = $CBr_3.CO.CBr:CH.CO_2H$ = $CBr_3.CO.CH:CBr.CO_2H$. *B.* Aus 2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) und HBrO oder beim Kochen von 2,2,4-Tribromcyclopentendion(1,3) mit verdünnter HNO_3 (W., R., *A.* **294**, 200). — Prismen oder Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Aether, weniger in kaltem $CHCl_3$, Benzol und Wasser. Soda spaltet $CHBr_3$ ab.

3. * Säuren $C_6H_8O_3$ (*S. 619—621*).

2) ****Aethylenacetessigsäure, Acetyltrimethylencarbonsäure*** $CH_3.CO.C\left(<\begin{matrix}CH_2\\ \vdots \\ CH_2\end{matrix}\right).CO_2H$ (*S. 619*). Liefert mit N_2H_4 3-Methyl-4-Aethylenopyrazolon $C_6H_8N_2O$ (Hptw. Bd. IV, S. 822, Z. 15 v. u.).

4) ****Aethylidenacetessigsäure, 3-Methylsäurepenten(2)-on(4)*** $CH_3.CO.C(:CH.CH_3).CO_2H$ (*S. 620*). ***Aethylester** $C_8H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$ (*S. 620*). *B.* Aus äquimolecularen Mengen Acetaldehyd und Acetessigester bei niederer Temperatur durch Piperidin (oder NH_3 oder Diäthylamin) (Knoevenagel, *B.* **31**, 735; D.R.P. 94132; *C.* **1898** I, 228; D.R.P. 97734; *C.* **1898** II, 695). In geringer Menge aus Aldehydammoniak und Acetessigester bei niedriger Temperatur (K., *B.* **31**, 745). — Kp_{15}: 101° (K.). Kp_{15}: 115°. D^4: 1,1082. D^{25}: 1,0914. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **61**, 837. Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 140. Liefert mit N_2H_4 3,5-Dimethylpyrazol(4)-Carbonsäureester (s. Hptw. Bd. IV, S. 545) $C_6H_7N_2O_2.C_2H_5$. Giebt durch Einwirkung von NH_3 den Dihydrocollidindicarbonsäureester (Guareschi, Quenda, *C.* **1897** I, 903, 927).

5) ****Pentinsäure*** (*S. 620*). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und des Natriumsalzes: Walden, *B.* **24**, 2027.

6) **Säure* $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH:CH\end{matrix}>C(OH).CO_2H$ bezw. $\begin{matrix}CH.CH_2\\ \vdots\vdots \\ CH.CH_2\end{matrix}>C(OH).CO_2H$ (*S. 620—621*).

*Säuren $C_6H_2O_3Cl_6$. a) *Die im Hptw. als βγ-Hexachlor-α-Oxy-r-Pentensäure* (*S. 620*) *beschriebene Verbindung* (*Schmelzp.: 111°*) *hat wahrscheinlich die Constitution* $\begin{matrix}CCl.CCl_2\\ \vdots\vdots \\ CCl.CCl_2\end{matrix}>C(OH).CO_2H$ (Zincke, *A.* **296**, 143). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht Hexachlorindenon $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\ CCl\end{matrix}\geqslant CCl$ (s. Hptw. Bd. III, S. 168).

b) *Die im Hptw. als γγ-Hexachlor-α-Oxy-r-Pentensäure* (*S. 621*) *beschriebene Verbindung* (*Schmelzp.: 186°*) *hat wahrscheinlich die Constitution* $\begin{matrix}CCl:CCl\\ \vdots \\ CCl_2.CCl_2\end{matrix}>C(OH).CO_2H$ (Zincke, *A.* **296**, 143). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht Hexachlorindenon C_9Cl_6O.

7) ****Hexen(3)-on(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *Die im Hptw. S. 621 sub Nr. 7 beschriebenen gechlorten Säuren leiten sich nicht von der Hexen(2)-on(5)-Säure(1), sondern von der Hexen(3)-on(5)-Säure(1) ab.*

***Dichloracetyltrichlorcrotonsäure, 2,2,4,6,6-Pentachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1)** $C_6H_3O_3Cl_5 = CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$ (*S. 621*). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Dichlorcyclopentendion $C_5H_2O_2Cl_2$. Liefert mit NH_3 1,3-Dichlor-4-Iminocyclopentenon(2) $C_5H_3ONCl_2$.

***Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure, 2,2,3,4,6,6-Hexachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1)** $C_6H_2O_3Cl_6 = CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ (*S. 621*). Beim Stehen der Lösung in Soda entsteht Hexachlorindenon C_9Cl_6O. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Trichlorcyclopentendion $C_5HCl_3O_2$ (s. Spl. zu S. 1023).

Trichloracetyltrichlorcrotonsäure, 2,2,4,6,6,6-Hexachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1) $C_6H_2O_3Cl_6 = CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von Pentachlor-m-diketo-R-hexen (Hptw. Bd. I, S. 1023) in 1½ Thl. Eisessig mit 4—5 Thln. Chlorkalklösung (von 3,5—4% HClO) (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 504). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entstehen CO_2 und das Keton $CCl_3.CO.CCl:CH.CHCl_2$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht ein Trichlorcyclopentendion $C_5HCl_3O_2$. Liefert mit NH_3 1,3,3-Trichlor-4-Imino-Cyclopentenon(2) $C_5H_2Cl_3NO$ (s. Spl. zu S. 1011).

***Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure, 2,2,3,4,6,6,6-Heptachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1)** $C_6HO_3Cl_7 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ (*S. 621*). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Tetrachlorcyclopentendion. Stark überschüssige Chlorkalklösung erzeugt Dichlor-

maleïnsäure. Beim Behandeln mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht das Keton $CCl_3.CO.CCl{:}CCl.CCl_3$. Liefert mit NH_3 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Imino-Cyclopentenon(2) C_5HCl_4NO und Tetrachlorglutaconsäureimid $C_5HCl_4NO_2$.

9) ***2-Methylpenten(2)-on(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH{:}C(CH_3).CO_2H$.

3,5,5-Trichlor-2-Methylpenten(2)-on(4)-Säure(1), Dichloracetylchlormethacrylsäure $C_6H_5O_3Cl_3 = CHCl_2.CO.CCl{:}C(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. 2,4,4-Trichlor-5-Imino-1-Methylcyclopenten(1)-on(3) mit 20 Thln. conc. Salzsäure (Z., F., *B.* **26**, 1680). — Glänzende Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

3,5,5,5-Tetrachlor-2-Methylpenten(2)-on(4)-Säure(1), Trichloracetylchlormethacrylsäure $C_6H_4O_3Cl_4 = CCl_3.CO.CCl{:}C(CH_3).CO_2H$. *B.* Man löst Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure $CCl_3.CO.CCl{:}C(CH_3).CCl_2.CO_2H$ (S. 258) in Soda, versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure und behandelt den Niederschlag mit Chlorkalklösung (Z., F., *B.* **26**, 511). Das Amid der Säure entsteht beim Uebergiessen des Imids $CCl_3.CO.CCl{:}C(CH_3).CCl{:}NH$ mit Natronlauge (Z., F., *B.* **26**, 1678). Die Säure entsteht aus der Säure $CHCl_2.CO.CCl{:}C(CH_3).CO_2H$ (s. o.) und HClO (Z., F.). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn und heissem Wasser. Beim Behandeln mit Natronlauge entstehen Chlorcitraconsäure und $CHCl_3$.

10) ***Ketopentamethylencarbonsäure, Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1)*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2H\\ | \\ CH_2.CO\end{matrix}$. **Aethylester** $C_8H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Na (1 Mol.-Gew.) auf Adipinsäureester (1 Mol.-Gew.) unter Zusatz von etwas Alkohol (Dieckmann, *B.* **27**, 103). — Kp_{22}: 120° (W. Wislicenus, Schwanhaeusser, *A.* **297**, 112).

4. * Säuren $C_7H_{10}O_3$ (*S. 621—623*).

1) * ***Allylacetessigsäure, 3-Methylsäurehexen(5)-on(2)*** (*S. 621*). ***Aethylester** $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$ (*S. 621*). Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 142. Liefert mit N_2H_4 3-Methyl-4-Allylpyrazolon $C_{10}H_{10}N_2O$. Giebt bei Einwirkung von JCl Krystalle vom Schmelzp.: 61° (Henry, *C.* **1898** II, 663).

2) * ***Oxymesitencarbonsäure*** $CH_3.C(OH){:}CH.C(CH_3){:}CH.CO_2H$ (?) (*S. 622*).

***Anhydrid (Mesitenlacton), Dimethylcumalin** $C_7H_8O_2 = C_6H_8<\begin{matrix}O\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$ (*S. 622*). Kp_{11}: 126° (Anschütz, Bendix, Kerp, *A.* **259**, 154). — Mit CH_3J (und Kali) entsteht Trimethylcumalin $C_8H_{10}O_2$ (s. u.).

***Bromderivat** $C_7H_7O_2Br = C_6H_7Br<\begin{matrix}O\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$ (*S. 622*). Schmelzp.: 106—107°. Kp_{20-25}: 194—196° (Kerp, *A.* **274**, 279). — Beim Erhitzen mit conc. NH_3 entsteht Brompseudolutidostyril C_7H_8ONBr.

Trimethylcumalin $C_8H_{10}O_2 + 3H_2O$. *B.* Beim Kochen unter Druck von 8 g Dimethylcumalin mit 45 g CH_3J und einer Lösung von 14 g KOH in 14 ccm Holzgeist (Ciamician, Silber, *B.* **27**, 849). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 45—46°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 74°.

5) * ***Hexinsäure*** $C_7H_{10}O_3$ (*S. 623*). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: Walden, *B.* **24**, 2027.

7) ***Ketohexahydrobenzoësäure*** (*S. 623*) *s. Bd. II, S. 1484 u. Spl. dazu.*

8) ***β-Methyl-γ-Acetylcrotonsäure, 3-Methyl-Hexen(3)-on(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH{:}C(CH_3).CH_2.CO_2H$.

Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure, 2,2,4,6,6-Pentachlor-3-Methyl-Hexen(3)-on(5)-Säure(1) $C_7H_5O_3Cl_5 = CHCl_2.CO.CCl{:}C(CH_3).CCl_2.CO_2H$. *B.* Man giesst eine Lösung von 1 Thl. Pentachlor-m-Orcin in 3 Thln. warmem Eisessig in 20 Thle. Natriumacetatlösung (von 10%) (Zincke, *B.* **26**, 319). Man versetzt mit conc. Salzsäure und lässt 12 Stunden lang stehen. — Grosse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol und Ligroïn. — Beim Kochen mit Wasser entstehen die Ketone $C_6H_5OCl_5$ und $C_6H_5O_2Cl_3$. Soda erzeugt einen Körper $C_6H_3OCl_3$ und eine ölige Säure, die beim Erwärmen in Methyl-Dichlor-m-Diketo-R-Penten $CH_3.C_5HCl_2O_2$, CO_2 und HCl zerfällt. Beim Behandeln mit Chlorkalk und verdünnter Essigsäure entsteht Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure (s. S. 258).

Methylester $C_8H_7O_3Cl_5 = C_7H_4Cl_5O_3.CH_3$. Dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 113° (ZINCKE).

Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure, 2,2,4,6,6,6-Hexachlor-3-Methyl-Hexen(3)-on(5)-Säure(1) $C_7H_4O_3Cl_6 = CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3 g Orcin in 10 g Eisessig mit 160—180 g Chlorkalklösung (mit 3,5—3,6% HClO) (ZINCKE, *B.* **26**, 322; vgl. STENHOUSE, *A.* **163**, 181). Beim Behandeln von Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure (s. S. 257), gelöst in verdünnter Essigsäure, mit Chlorkalklösung (Z., FUCHS, *B.* **26**, 511). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 140,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in CS_2. — Löst sich unzersetzt in heisser Salpetersäure. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Beim Behandeln mit HJ und Phosphor scheint kein Trichlororcin zu entstehen. Liefert mit NH_3 die Verbindung $C_6H_4ONCl_3$ (s. u.). Geht beim Behandeln mit Chlorkalklösung in Trichloracetylchlormethacrylsäure $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CO_2H$ (s. S. 257) über. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Trichlordiketomethyl-R-Penten $C_6H_3O_2Cl_3$.

Methylester $C_8H_6O_3Cl_6 = C_7H_3Cl_6O_3.CH_3$. Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 93,5° (ZINCKE).

Verbindung $C_6H_4ONCl_3$. *B.* Man versetzt, unter Kühlung, in Wasser vertheilte Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure allmählich mit verdünntem NH_3 und säuert dann mit Essigsäure an (ZINCKE, *B.* **26**, 324). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol, in Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, unverändert in Vitriolöl, leicht in Natronlauge.

9) ***Isopropylidenacetessigsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-on(4)*** $(CH_3)_2C:C(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Mesityloxyd und Isodehydracetsäureäthylester beim Sättigen eines Gemisches von 200 g Acetessigsäureäthylester und 100 g Aceton unter starker Kühlung mit HCl-Gas (PAULY, *B.* **30**, 482). Man giesst nach 8 Tagen auf Eis, neutralisirt mit Soda und destillirt das abgehobene Oel bis 80° unter 8 mm. Den Rückstand destillirt man mit 50 g Chinolin bei 80—145° unter 8 mm. Das Destillat wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und fractionirt. — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 214—216°. $D^{20}{}_4$: 1,001. Riecht geraniolartig. Unlöslich in Wasser, leicht in HCl. Liefert beim Kochen mit conc. $Ba(OH)_2$-Lösung Essigsäure und Dimethylacrylsäure. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entstehen Isopropylidenphenylmethylpyrazolon und Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon.

10) ***1-Methyl-Cyclopenten(1)-ol(5)-Carbonsäure(5)*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}}{CH:C(CH_3)}>C(OH).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Nitrils C_7H_9ON mit rauchender HCl (LOOFT, *B.* **27**, 1541). — Krystallinisch. Schmelzp.: 87—88° (unscharf). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Salze sind amorph und meist sehr leicht löslich in Wasser.

11) ***1-Methyl-Cyclopentenol(2)-Carbonsäure*** $C_5H_5(CH_3)(OH).(CO_2H)$.

Methylpentachlor-R-Pentenoxycarbonsäure $C_7H_5O_3Cl_5 + H_2O = C_5Cl_5(CH_3)(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Aus 1-Methyl-2,3-Diketopentachlor-R-Hexen durch Sodalösung (PRENNTZELL, *A.* **296**, 187). — Durchsichtige, glänzende Krystallblättchen aus Benzol und Benzin. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Benzin. Verliert im Vacuum Wasser und hat dann den Schmelzp.: 123°. Ist in feuchtem Zustande sehr unbeständig, ebenso die Salze. Durch Chromsäure entsteht α-1-Methylpentachlor-2-Keto-R-Penten, durch überschüssige Sodalösung eine indifferente Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$.

Acetylderivat $C_9H_7O_4Cl_5 = C_5Cl_5(CH_3)(OC_2H_3O).CO_2H$. Grosse, wasserklare, monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in heissem Benzol, wenig in Aether und Benzin (PRENNTZELL, *A.* **296**, 188).

12) ***1-Methyl-Cyclopentenol(3)-Carbonsäure*** $C_5H_5(CH_3)(OH).CO_2H$.

Methylpentachlor-R-Pentenoxycarbonsäure $C_7H_5O_3Cl_5 = C_5Cl_5(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* In sehr schlechter Ausbeute aus 1-Methyl-4,5-Diketopentachlor-R-Hexen (s. Spl. zu Bd. I, S. 1024) durch Soda; Hauptproduct ist die indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 164). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 99,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Aether, schwerer in Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Wird durch Soda, Natriumacetat und durch Wasser in die Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ übergeführt. Chromsäure oxydirt zum flüssigen Keton $C_5Cl_5(CH_3)O$.

Acetylderivat $C_9H_7O_4Cl_5 = C_5Cl_5(CH_3)(OC_2H_3O).CO_2H$. Kleine weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 161° (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 166).

13) ***γ-Oxy-Δ¹-Tetrahydrobenzoësäure*** $OH.C_6H_8.CO_2H$ *s. Bd. II, S. 1484 und Spl. dazu.*

5. * Säuren $C_8H_{12}O_3$ (*S. 623—624*).

3) * ***Heptinsäure*** (*S. 624*). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* **24**, 2029.

4) * ***Isobutylidenacetessigsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(3)-on(5)*** (*S. 624*).

S. 624, Z. 18 v. u. statt: „$CH_3.CO.C[CH.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$" *lies:* „$CH_3.CO.C[:CH.CH(CH_3)_2].CO_2H$".

* **Aethylester** $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$ (*S. 624*). *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isobutyraldehyd und Acetessigester durch Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 736). — Kp_{12}: 118—124°. Wird beim Kochen mit NaOH in Isobutylidenessigester und Essigsäure gespalten.

5) ***Verbindung*** $C_8H_{12}O_3 = C_7H_{11}O.CO_2H$ (?). *B.* Bei der Reduction von 1-Phenylessigsäuredihydrobromid, neben Cycloheptancarbonsäure (BUCHNER, *B.* 31, 2245). — Kleine Prismen aus Aether. Schmelzp.: 125—126°. In Sodalösung gegen $KMnO_4$ beständig.

6) ***Trimethylcumalin*** $C_8H_{10}O_2$ s. S. 257.

6. * Säuren $C_9H_{14}O_3$ (*S. 624*).

1) * ***Isoamylidenacetessigsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(4)-on(6)*** $CH_3.CO.C[:CH.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$ (*S. 624*). * **Aethylester** $C_{11}H_{18}O_3 = C_9H_{13}O_3.C_2H_5$ (*S. 624*). *B.* Aus gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Acetessigester durch Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 737). — Kp_9: 136—138°. $D^{21,5}$: 0,9623. Wird durch Acetessigester und Piperidin in Isoamylidenbisacetessigester verwandelt.

3) ***Isooktinsäure*** $C_9H_{14}O_3$. *B.* Aus Bromisoamylacetylessigsäureäthylester und alkoholischem Kali (WALDEN, *B.* **24**, 2029). — Schmelzp.: 128—129°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN.

4) ***Pinononsäure*** $CH_3.CO.CH<^{CH_2}_{C(CH_3)_2}>CH.CO_2H$ (WAGNER, ERTSCHIKOWSKY). *B.* Entsteht neben α-Pinonsäure (S. 261) und einer Säure vom Schmelzp.: 103—104° bei der Oxydation, unter Kühlung, von französischem Terpentinöl mit 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 1% (W., E., *B.* **29**, 881). Man behandelt das Product mit Holzgeist + HCl-Gas und destillirt den entstandenen Ester im Vacuum oder destillirt das Product direct im Vacuum. — Entsteht auch bei mehrwöchentlichem Stehen des aus Pinen erhaltenen Oxydationsproductes $C_{10}H_{16}O_2$ mit Silberoxyd (W., E.). — Rhomboëder und Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 128—129°. Kp_{17}: 187—193°. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Mit NH_3O entsteht das Oxim $C_9H_{15}O_3N$. NaBrO erzeugt CBr_4, $CHBr_3$ und eine Säure $C_8H_{12}O_4$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_3 = C_9H_{13}O_3.CH_3$. Kp_{14}: 130—135° (WAGNER, ERTSCHIKOWSKY).

Oxim $C_9H_{15}O_3N = CH_3.C(N.OH).C_4H_6.CH.CO_2H$. Grosse Prismen (aus Aether). Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178—180° (WAGNER, ERTSCHIKOWSKY, *B.* **29**, 882).

5) ***Dihydroisolauronsäure*** $CH(OH)<^{C(CO_2H).CH_2}_{C(CH_3)-C(CH_3)_2}$ (?) (PERKIN). *B.* Durch Reduction von Isolauronsäure (S. 266) in Sodalösung mit 3%igem Natriumamalgam (P., *Soc.* **73**, 848). — Nadeln (aus heissem Wasser), Blättchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 88—89°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in organischen Flüssigkeiten. Giebt kein Lacton.

6) ***Allo-Ketodihydrocampholytsäure, Camphononsäure*** $^{(CH_3)_2C\text{———}CH_2}_{CH_3.C(CO_2H).CH_2}>CO$ oder $^{(CH_3)_2C\text{———}CO}_{CH_3.C(CO_2H).CH_2}>CH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Anhydrohomocamphoronsäure $C_{10}H_{14}O_5$ auf 200—260° (LAPWORTH, CHAPMAN, *P. Ch. S.* Nr. 212). Der Aethylester entsteht neben Campholytsäureester bei der Elektrolyse einer conc. wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Camphersäure-Allo-Monoäthylesters (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **69**, 755). — Schmelzp.: 228° (corr.). Kp gegen 280°. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 1,4 Thle. Unlöslich in Ligroïn. — Semicarbazon. Nadeln. Schmelzp.: 230—232° (unter Zersetzung). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 174°, das p-Bromphenylhydrazon bei 194—195°.

7) ***Camphoceonsäure*** $CH_2—CH.CO_2H$ / $CH_3.C—CH_3$ / $CO—CH.CH_3$ bezw. $CH_2—CH.CO_2H$ / $CH_3.C—CH_3$ / $CH—CO.CH_3$? *B.* Bei der Destil-

lation der Dihydroxycamphoceansäure $C_9H_{16}O_4$ im Vacuum (neben Oxycamphoceanlacton) (JAGELKI, *B.* **32**, 1507). — Weisse, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 173°. Kp_{15}: 184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — Oximsäure. $C_9H_{14}O_2$:NOH. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—156° (Zersetzung).

7. * Säuren $C_{10}H_{16}O_3$ (*S. 625*).

3) * ***Oxyfenchensäuren*** (*S. 625*) C_8H_{14}:C(OH).CO_2H. a) * D-d-Oxyfenchensäure (*S. 625*). *B.* Durch Oxydation von D-d-Fenchen mit $KMnO_4$ (WALLACH, *A.* **302**, 378). — Prismen (aus verdünntem Aceton). Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138—139°. $[\alpha]_D$: + 7,69° in ca. 7%iger ätherischer Lösung. Giebt bei der Oxydation in saurer Lösung D-l-Fenchocamphoron.

b) D-l-Oxyfenchensäure. *B.* Durch Oxydation von D-l-Fenchen und von Fenchylchlorid mit $KMnO_4$ (WALLACH, *A.* **284**, 333; **300**, 314; **302**, 377, 382). — Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 152—153°. $[\alpha]_D$: — 56,8° in ca. 7%iger ätherischer Lösung. Wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt bei der Oxydation in saurer Lösung D-d-Fenchocamphoron.

c) L-d-Oxyfenchensäure. *B.* Das aus L-d-Fenchylalkohol durch Einwirkung von PCl_5, Abspalten von HCl und Erwärmen mit alkoholischer H_2SO_4 entstehende Fenchen wird mit $KMnO_4$ oxydirt (WALLACH, *A.* **302**, 379). — Schmelzp.: 152—153°. $[\alpha]_D$: + 57,29° in ca. 7%iger ätherischer Lösung.

d) i-Oxyfenchensäure. *B.* Durch Mischen gleicher Mengen von D-l-Oxyfenchensäure und L-d-Oxyfenchensäure (WALLACH, *A.* **302**, 379). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 142—143°.

4) ***2-Methyl-Nonen(2)-on(6)-Säure(9)*** $(CH_3)_2C$:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H. *B.* Durch Verseifung ihres Aethylesters (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] **17**, 751). — Weisse Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57°.

Aethylester $C_{12}H_{20}O_3 = C_{10}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Bei Einwirkung von Monochloressigester auf Natriumacetylmethylheptenon in alkoholischer Natriumäthylat-Lösung (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] **17**, 751). — Wie Tresterbranntwein riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 152—154°. D_0: 0,988. — Sein Phenylhydrazon schmilzt bei 93°. Kp_{15}: 235—240°.

5) *α-**Tanacetketonsäure**, α-**Thujaketonsäure** s. Bd. II, S. 1484 und Spl. dazu.*

6) *β-**Tanacetketonsäure, 3-Methoäthyl-Hepten(2)-on(6)-Säure(1)** s. Bd. II, S. 1485 und Spl. dazu.*

7) ***Isothujaketonsäure (Isotanacetketonsäure)*** = $CH_3.CO.CH:CH.CH(CH(CH_3)_2).CH_2.CO_2H$?
B. Bei der Oxydation von Isothujon mit $KMnO_4$ (WALLACH, *B.* **30**, 426). — Oel. Kp_{12}: 142—143°. Kp_{760}: 271—273° (fast ohne Zersetzung). Giebt bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Isopropylbernsteinsäure.

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}O_2(NOH)$. Schmelzp.: 153° (WALLACH, *B.* **30**, 426).

8) ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_3$ ***aus Pulegensäure.*** Anhydrid, Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$. *B.* Durch Kochen des bei Einwirkung von Hypobromit auf Pulegensäure (S. 216) entstehenden gebromten Lactons mit Natriummethylatlösung. — Aus dem durch Oxydation der Pulegensäure entstehenden Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ durch folgeweise Behandlung mit PCl_5 und Natriummethylat (WALLACH, *A.* **300**, 262). — Schmelzp.: 44—45°. Kp: 265—268°. — Giebt beim andauernden Kochen mit wässeriger Kalilauge die Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzp.: 95°. Addirt nicht Brom in Eisessiglösung.

9) ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_3$ ***des Campholenlactons.***

Anhydrid, Campholenlacton $C_{10}H_{14}O_2$ =
(CH₃)₂C——C⟨ —CH₂ / | ⟩CH | / CH₃.CH.CH⟨ —O.CO (nach TIEMANN).

B. Aus Nitrodihydrocampholenlacton (vgl. auch BÉHAL und BLAISE, *C. r.* **121**, 258) durch Erhitzen mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung. *Darst.* Aus Campholenoxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (s. Spl. zu S. 688) bei der trockenen Destillation oder durch Erhitzen mit Säuren (T., *B.* **30**, 416). — Schmelzp.: 32—34°. Kp_{28}: 160—161°. — Riecht cumarinartig. Giebt beim Behandeln mit KOH Campholenoxydsäure.

10) ***Camphenylsäure***
$CH_3.C$——————CH_2 / | HO.C.CO_2H | / $(CH_3)_2C$——————C.CH_3
? *B.* Findet sich unter den Oxy-

dationsproducten des Camphens und des Camphenglykols $C_{10}H_{18}O_2$ (s. S. 96) durch $KMnO_4$ (WAGNER, *Ж.* **28**, 73). — Schmelzp.: 171,5—172,5°. Inactiv. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht ein Keton $C_9H_{14}O$. Giebt durch Wasser-Entziehung Dehydrocamphenylsäure $C_{10}H_{14}O_2$ (s. S. 218), durch Oxydation mit feuchtem Bleioxyd Camphenylon $C_9H_{14}O$. — $Na.C_{10}H_{15}O_3 + H_2O$. Farblose Nadeln. — $Ba(C_{10}H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Prismatische Nadeln (MAJEWSKI, WAGNER, *Ж.* **29**, 124; *C.* **1897** I, 1056). — $Ag.C_{10}H_{15}O_3$. Krystallinischer Niederschlag.

11) ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von α-Bromcampholid $C_{10}H_{15}BrO_2$ (S. 215) mit Barytwasser (FORSTER, *Soc.* **69**, 51). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroïn + Essigäther). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_{15}O_3)_2$ (bei 130°). Nadeln.

12) ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_3$ ***aus Campherchinon.*** *B.* Durch Eintragen von feingepulvertem Campherchinon in die 15fache Menge eisgekühlter, reiner, concentrirter Schwefelsäure und Giessen der Flüssigkeit auf Eis (MANASSE, SAMUEL, *B.* **30**, 3157). — Aus Wasser: Nadeln mit $1H_2O$ (Schmelzp.: 67—68°), die bei 50° das Krystallwasser verlieren. — Aus Ligroïn: lange, feine, wasserfreie Nadeln, vom Schmelzp.: 97—98°, die leicht 1 Mol.-Gew. H_2O aufnehmen. Beide Formen sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Die Säure ist einbasisch, zeigt Aldehyd- oder Keton-Charakter, giebt mit Wasser und Silberoxyd Spiegelbildung und liefert folgende Derivate:

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N$. Schimmernde Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 163—164°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, ziemlich in Benzol.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{22}O_2N_2$. Feine Kryställchen aus verd. Alkohol. Schmelzp.: 123—124°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3$. Feinkrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 217—218°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Sodalösung.

13) ***Campholonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Bei der Oxydation von β-Campholensäure (S. 213) mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* **30**, 252). — Oelige Flüssigkeit, in Form ihres Semicarbazons (Schmelzp.: 224°) isolirt. Unterscheidet sich von der isomeren Pinonsäure (s. u.) dadurch, dass sie bei Einwirkung von H_2SO_4 in ein nach Campherphoron riechendes Keton, nicht in Methoäthylheptanonolid verwandelt wird.

14) ***Pinonsäuren.***

a) ***α-Pinonsäure, inactive Pinonsäure*** $CH_3.CO.CH.CH_2.CH.CH_2.CO_2H$ / $C(CH_3)_2$ (BAEYER).

B. Entsteht beim Schütteln von Rohpinen (neben Nopinsäure, S. 262) oder von reinem Pinen mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung (BAEYER, *B.* **29**, 22, 26, 326). Man engt die aus 3 Darstellungen erhaltene und filtrirte Lösung auf 2 L. ein, schüttelt 10 Mal mit Aether aus, säuert mit H_2SO_4 an, sättigt mit $(NH_4)_2SO_4$ und extrahirt 10 Mal mit Aether. Man neutralisirt den Rückstand des ätherischen Auszuges mit $NaHCO_3$, wobei sich zunächst das Nopinsäuresalz abscheidet. — Entsteht neben Pinononsäure (s. S. 259) und einer bei 103—104° schmelzenden Säure bei der Oxydation von französischem Terpentinöl mit $KMnO_4$-Lösung unter Kühlung (WAGNER, ERTSCHIKOWSKI, *B.* **29**, 883). — Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **31**, 481). Schmelzp.: 103—105°. Kp_{14}: 180—187°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Aethylnitrit. Optisch inactiv (B., *B.* **29**, 2786). — Mit NaBrO entsteht Pinsäure. Geht beim Erhitzen mit H_2SO_4 (von 50%) in 3-Methoäthylheptanon(6)-olid(1,3[1]) über. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Pinsäure, wenig Terebinsäure und Oxalsäure.

α-**Pinonsäureoxim** $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}(N.OH)O_2$. Dicke Tafeln oder Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 150° (BAEYER). — Inactiv.

b) ***l-Pinonsäure*** $(CH_3)_2C-CH.CH_2$ / $CH_3.CH.CO$ / CH_2CO_2H? *B.* Entsteht neben α-Dioxydihydrocampholensäure (s. d.) bei der Oxydation von α-campholensaurem Natrium mit $KMnO_4$-Lösung von 2% (TIEMANN, *B.* **29**, 3015). Zur Reinigung wird das Semicarbazon dargestellt. — Bei der Destillation von α-Dioxydihydrocampholensäure (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **29**, 533). — Bei längerem Stehen erstarrendes Oel. Glänzende, tetragonale (FOCK, *Z. Kr.* **31**, 480) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 98—99°. Kp_{12}: 178—180°. $[\alpha]_D$: —21° 24′. — NaBrO erzeugt Pinsäure und $CHBr_3$. Mit Vitriolöl entsteht Methoäthylheptanonolid. Gleicht im Verhalten völlig der inactiven Pinonsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen Isoketocamphensäure, Isoketocamphoronsäure und auch Terpenylsäure und Terebinsäure.

c) ***Oelige Pinonsäure*** $(CH_3)_2C-CH.CH_2.CO_2H$ | CH_2 | $CH_3.CH.CO$? *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umrühren von 700 g $KMnO_4$, gelöst in 6 L. Wasser, in ein Gemisch aus 300 g rohem Pinen und 2 L. Wasser unterhalb $+6^0$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1345, 1778; **29**, 532; vgl. auch BAEYER, *B.* **29**, 278). — Oel. Kp: 310—315° (unter geringer Zersetzung). Kp_{22}: 193—195°. Rechtsdrehend. — Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht Terebinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen Essigsäure, Isocamphoronsäure, Isoketocamphersäure und Terebinsäure. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entstehen Dimethyltricarballylsäure, Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_7$ und Oxytrimethylbernsteinsäure. Beim Erhitzen mit conc. alkoholischem Kali auf 280° entsteht Anti-Oxydihydrocampholensäure $C_{10}H_{18}O_3$ (S. 251).

β-Pinonsäureoxim $C_{10}H_{17}O_3N$ (Oxim der l-Pinonsäure?). *B.* Man destillirt die Mutterlaugen von der Darstellung der α-Pinonsäure im Vacuum, behandelt das Destillat (Kp_{50}: 210—220°) mit $NH_3O.HCl$, Kaliumacetat und Essigsäure, und trennt die gebildeten Oxime durch Holzgeist, der β-Pinonsäureoxim löst und das γ-Oxim hinterlässt (BAEYER, *B.* **29**, 2786). — Grosse Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 128°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol u. s. w. Stark rechtsdrehend.

γ-Pinonsäureoxim $C_{10}H_{17}O_3N$. *B.* Siehe das β-Pinonsäureoxim (BAEYER, *B.* **29**, 2787). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 190—191°. Viel schwerer löslich als β-Pinonsäureoxim. Stark linksdrehend.

15) ***Nopinsäure*** CH_2 / $C(OH).CO_2H$ — CH — $(CH_3)_2C$ / CH_2——$CH.CH_2$? *B.* Entsteht neben α-Pinonsäure (S. 261) bei der Oxydation von Rohpinen mit $KMnO_4$ (BAEYER, *B.* **29**, 25). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126—128° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1923). Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. — Mit HBr entsteht Bromtetrahydrocuminsäure $C_{10}H_{15}BrO_2$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$, beim Kochen mit PbO_2 Nopinon $C_9H_{16}O$. — Salze (B., V., *B.* **29**, 1923). — $Na.C_{10}H_{15}O_3$ (über H_2SO_4). Glänzende Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

16) ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_3$. Lacton $C_{10}H_{14}O_2$. *B.* Bei Umsetzung des i-Carvontribromids mit alkoholischem NH_3 (WALLACH, *C.* **1898** I, 574). — Ist eine ungesättigte Verbindung.

17) ***Carvenolsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Durch längeres Kochen von Carvenolid $C_{10}H_{14}O_2$ (s. Nr. 18) mit viel überschüssigem Alkali (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 251). — Krystalle (aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133° (active Modification). Schmelzp.: 135—136° (inactive Modification). Aus d-Carvon entsteht d-Carvenolsäure, $[\alpha]_D$: $+178,7^0$ (in ätherischer Lösung; p: 3,5). Aus l-Carvon entsteht l-Carvenolsäure. — Geht beim Erhitzen nicht in Carvenolid über, addirt Brom und liefert beim Schmelzen mit KOH neben flüchtigen flüssigen Säuren eine Säure $C_7H_{10}O_2$ (Schmelzp.: 130—131°). Durch CrO_3-Gemisch oder HNO_3 wird sie zu einer Säure $C_7H_{14}O_4$ (Schmelzp.: 201—202°) oxydirt.

18) ***Carvenolid*** $C_{10}H_{14}O_2 = \frac{CH_3}{CH_2}{\geqslant}C.CH{<}\frac{CH:CH.CH(CH_3)}{CH_2.CO.O}$ oder $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C.C{<}\frac{CH:CH}{CH_2.CO}{>}CH\text{-}CH_3$ (O—) ? *B.* Durch Einwirkung von Alkali oder von siedendem Wasser auf die aus Carvontribromid durch NH_3 entstehende Ketobase $C_{10}H_{13}ONH_2$: $C_{10}H_{13}ONH_2 + H_2O = NH_3 + C_{10}H_{14}O_2$ (WALLACH, *A.* **286**, 125; W., OHLIGMACHER, *A.* **305**, 249). Durch Zerlegung der durch Einwirkung von NH_2OH auf die Ketobase gebildeten Verbindung $C_{10}H_{13}(OH)NOH$ mittels verdünnter Schwefelsäure (W., O.). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 41—42°, wenn aus activem Carvontribromid; Schmelzp.: 71—72°, wenn aus inactivem Carvontribromid dargestellt. Kp_{10}: 123°. Das Carvenolid aus d-Carvon ist linksdrehend, $[\alpha]_D$: $-138,5^0$; dasjenige aus l-Carvon ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D$: $+143,3^0$ (in ätherischer Lösung; p: ca. 6,5) Addirt Brom. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst ein Alkalisalz, aus dem durch Mineralsäure Carvenolid regenerirt wird; durch längeres Kochen mit überschüssigem Alkali aber erfolgt Umwandlung in Carvenolsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (s. o. Nr. 17).

Carvenoliddibromid $C_{10}H_{14}O_2Br_2$. *B.* Durch Addition von Brom an Carvenolid in Eisessig-Lösung (Wallach, *A.* **286**, 126; Wallach, Ohligmacher, *A.* **305**, 251). — Krystalle (aus Eisessig und Essigester). Schmelzp.: 97—99° (aus activem Carvenolid). Schmelzp.: 95—96° (aus i-Carvenolid). D-l-Carvenolid-Dibromid ist linksdrehend, $[\alpha]_D$: —67,05°. — Geht durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig wieder in Carvenolid über.

8. *Säuren $C_{11}H_{18}O_3$ (*S. 625*).

2) ****Rangiformsäure*** (*S. 625*). *Hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{36}O_3$* (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 275). *Siehe daher Spl. zu Bd. II, S. 1990.*

3) ***Oenanthylidenacetessigsäure, 3-Methylsäure-Deken(3)-on(2)*** $CH_3(CH_2)_5.CH:C(CO.CH_3).CO_2H$. Aethylester $C_{13}H_{22}O_3 = C_{11}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Oenanthol und Acetessigester wie Aethylidenacetessigester (s. S. 256) (Knoevenagel, *B.* **31**, 737). — Kp_{10}: 145°. D^{21}: 0,9647. Lagert in Gegenwart von Piperidin Acetessigester an und bildet dann nach intramolekularer Wasserabspaltung 1-Methyl-3-Hexyl-2,4-Dicarboxäthyl-Cyclohexenon(5).

4) ***Menthonmonocarbonsäure, 1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexanon(3)-Carbonsäure(2)*** $CH_3.CH<\begin{matrix}CH(CO_2H).CO\\CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}>CH.C_3H_7$. *B.* Neben der Dicarbonsäure bei der Einwirkung von Natrium und CO_2 auf Menthon (Oddo, *G.* **27** II, 97). — Farbloses, dickes Oel, welches sich beim Erwärmen langsam zersetzt, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt, mit Eisenchlorid violette Färbung ergiebt, einen in Alkalien löslichen Ester liefert und durch Natriumnitrit in Isonitrosomenthon übergeführt wird. — $Ag.C_{10}H_{17}O_3$. Zersetzt sich gegen 100°.

5) ***Fenchocarbonsäuren*** $C_{10}H_{16}(OH)(CO_2H)$.

a) *α-Säure.* *B.* Durch Einleiten von CO_2 in eine mit 1 g Natriumdraht versetzte Lösung von 5 g Fenchon in 50—60 ccm Aether; wird von der gleichzeitig gebildeten β-Fenchocarbonsäure durch Waschen mit kaltem Petroleumäther befreit (Wallach, *A.* **300**, 297). — Prismen. Schmelzp.: 141° (wird durch geringe Verunreinigungen stark beeinflusst). Kp_{11}: 175°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther und Wasser. $[\alpha]_D$: +11,28° in 4,5 %iger ätherischer Lösung. — Bei der Destillation des Pb-Salzes entsteht Oxycarbofenchonon $C_{11}H_{16}O_2$ (s. Spl. zu Bd. III, S. 116). Durch Destillation der freien Säure unter gewöhnlichem Druck (auch durch Schmelzen mit Aetzkali) entsteht Anhydrofenchoncarbonsäure (s. S. 218). Durch Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung entsteht Fenchon, durch Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung Fenchon bezw. das Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ (s. S. 251). — $Pb(C_{11}H_{17}O_3)_2$. Kann durch Lösen in Aether und Verdunsten der Lösung gereinigt werden, giebt beim Ueberhitzen ein Keton $C_{11}H_{16}O_2$. — $Ag.C_{11}H_{17}O_3$. Lichtbeständig. Sehr wenig löslich in Wasser.

b) *β-Säure.* *B.* Neben α-Fenchocarbonsäure bei der Einwirkung von Natrium + CO_2 auf Fenchon in Aether. — *Darst.* Durch Behandeln von Oxycarbofenchonon mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade (Wallach, *A.* **300**, 303). — Schmelzp.: 76° bis 77°, dreht schwächer rechts, als die α-Säure. Giebt bei Einwirkung von saurer $KMnO_4$-Lösung oder von Natriumhypobromit Fenchon. Beim Destilliren des Pb-Salzes entsteht Oxycarbofenchonon, aus der freien Säure Anhydrofenchocarbonsäure. — $Ag.C_{11}H_{17}O_3$.

c) ***Inactive Fenchocarbonsäure.*** Schmelzp.: 91—92° (Wallach, *C.* **1898** I, 575).

8a. Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1485.*

8b. Caparrapinsäure $C_{15}H_{26}O_3$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1485.*

9. *Lichesterinsäure (*S. 625*). *Hat die Zusammensetzung* $C_{19}H_{32}O_4 = C_{18}H_{31}O_2.CO_2H$

(Sinnhold, *Ar.* **236**, 506). *V.* In Platysma cucullatum (Bell.) Nyl. (neben Usninsäure) (Zopf, *A.* **306**, 292). *Darst.* Isländisches Moos wird mit Aether extrahirt und der dunkelgrüne schmierige Aetherextract in heissem Alkohol gelöst und filtrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade vom Alkohol völlig befreit und der Rückstand mit leichtsiedendem Petroleumäther angerührt. Die hierbei zurückbleibende rohe Säure wird Anfangs aus heissem, verdünntem Alkohol (ca. 45%ig) unter Zusatz von Thierkohle und dann aus Eisessig umkrystallisirt (S., *Ar.* **236**, 506). — Perlmutterglänzende Platten. Schmelzp.: 124,5—125°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Petroleumäther, leicht in heissem Eisessig, heissem Benzol, CS_2 und Chloroform. — Wird von Permanganat oder Brom nicht angegriffen. Kochende Kalilauge führt die Säure in Lichesterylsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (s. S. 252—253) unter Abspaltung von CO_2 über. — Salze. $NH_4.C_{19}H_{31}O_4$. Atlasglänzende Prismen. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol und

Chloroform. — K.Ā. Weisse Nädelchen aus Aceton, hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — Ca.$\bar{A}_2$. Amorph. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform — Cu.$\bar{A}_2$. Himmelblauer, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther. — *Silbersalz. Unlöslich in Wasser, Chloroform, leicht in Aether, heissem Alkohol, Benzol und CS_2.

Methylester $C_{20}H_{34}O_4 = C_{19}H_{31}O_4.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure (SINNHOLD, *Ar.* **236**, 513). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Aethylester $C_{21}H_{36}O_4 = C_{19}H_{31}O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 60° (SINNHOLD, *Ar.* **236**, 514).

Ueber Verschiedenheiten, welche die aus Cetraria islandica verschiedener Fundorte bereitete „Lichesterinsäure" zeigt, vgl.: HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 303; **58**, 547).

10. *Säuren $C_{18}H_{32}O_3$ (*S. 625*).

1) ***Ricinstearolsäure, Oktodekin(9)-ol(12)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CH_2.C:C.(CH_2)_7.CO_2H$ (*S. 625*) (GOLDSOBEL, *B.* **27**, 3122). *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. bromirtem Ricinusöl mit 9 Mol.-Gew. KOH (MANGOLD, *M.* **15**, 314). — Für die Lösung in Aceton bei c = 6,4 ist $[\alpha]_D$: +13,67° (WALDEN, *B.* **27**, 3475). Mit Vitriolöl entsteht Ricinostearoxylsäure $C_{18}H_{34}O_4$ (Ketooxystearinsäure).

2) ***9-Keto-11,12-Oelsäure, Oktodeken(7)-on(10)-Säure(18)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH:CH.CH_2.CO.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von 9-Keto-12-Chlorstearinsäure mit Natriumamalgam (BEHREND, *B.* **28**, 2248). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°.

D. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 626—629*).

I. *Pyromeconsäure $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} CH.O.CO \\ \ddot{} \qquad \dot{} \\ CH.CO.CH_2 \end{matrix}$ (*S. 626*).

B. Beim Erhitzen von Meconsäure im CO_2-Strome auf 300° (PERATONER, LEONE, *G.* **24** II, 79; vgl.: {ROBIQUET, *A.* **5**, 102}). Man behandelt das Destillationsproduct mit $CHCl_3$, welches nur Pyromeconsäure aufnimmt, die man durch Sublimation reinigt (P., L.; vgl.: {OST, *J. pr.* [2] **19**, 181; IHLÉE, *A.* **188**, 31}). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes im CO_2-Strome auf 180° entsteht wenig Komensäure. SO_2Cl_2 erzeugt Chlorpyromeconsäure. — Liefert mit Jodsäure in der Kälte Jodpyromeconsäure und Pentajodaceton, in der Wärme Pentajodaceton und CO_2 (PERATONER, LEONARDI, *G.* **28** II, 298). — $Na.C_5H_3O_3$. Sehr zerfliessliches Salz, erhalten durch Eintragen von Natrium in eine Lösung der Säure in Benzol (P., L.).

Chlorpyromeconsäure $C_5H_3O_3Cl$. *B.* Bei allmählichem Uebergiessen von Pyromeconsäure mit SO_2Cl_2 (PERATONER, LEONE, *G.* **24** II, 84). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 181°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerlegt nicht Carbonate.

***Jodpyromeconsäure** $C_5H_3O_3J$ (*S. 626*). *B.* Aus Pyromeconsäure und Jodsäure in der Kälte (PERATONER, LEONARDI, *G.* **28** II, 299). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 108—110° (aus Chloroform durch Petroleumäther).

S. 627, Z. 11 v. o. statt: „[2] ***29***, *190*" *lies*: „[2] ***19***, *190*".

Ia. Carbacetessigsäure $C_6H_6O_3 = \begin{matrix} CH_3.C \quad CH.CO_2H \\ \ddot{} \qquad \dot{} \\ CH.CO \end{matrix}$.

Methylester $C_7H_8O_3 = C_6H_5O_3.CH_3$. *B.* Analog dem Aethylester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 122). — Nadeln. Schmelzp.: 76°. Kp_{30}: 188°.

Aethylester $C_8H_{10}O_3 = C_6H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Bei 14tägigem Stehen von Acetessigsäure-Aethylester, der im Kältegemisch mit trockenem HCl-Gas gesättigt ist (DUISBERG, *A.* **213**, 177; GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 9; *Bl.* [3] **7**, 586): $2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_8H_{10}O_3 + C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O$. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 17—18°. Kp_{35}: 195—196°. Kp: 285° (nicht unzersetzt). D^0: 1,18 (flüssig). D^{27}: 1,136. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. — Beim Erhitzen mit HCl-haltigem Wasser auf 170° entstehen CO_2, Essigsäure, Aceton und Alkohol. Beim Erhitzen mit Baryt entstehen Essigsäure und zwei isomere Säuren $C_6H_8O_4$. — $3C_8H_{10}O_3 + 2HgCl_2$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Chlorderivat $C_8H_9O_3Cl$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 auf Carbacetessigester bei 0° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 98). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 57°. Wenig löslich in Aether. Mit verdünnter Salzsäure entstehen bei 250° CO_2, Essigäther und $CH_2Cl.CO.CH_3$.

Trichlorderivat $C_8H_7O_3Cl_3 = CCl_3.C\langle{}^{CH.CO_2.C_2H_5}_{CH.CO}\rangle$. *B.* Durch Einleiten von Chlor bei 0° in Carbacetessigsäureester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 101). — Syrup. D°: 1,3. — Wird von HCl-haltigem Wasser bei 250° zerlegt in CO_2, Essigäther und $CCl_3.CO.CH_3$.

Bromderivat $C_8H_9O_3Br = CH_2Br.C\langle{}^{CH.CO_2.C_2H_5}_{CH.CO}\rangle$. *B.* Beim Stehen von Carbacetessigester, gelöst in $CHCl_3$, mit 1 Mol.-Gew. Brom (GENVRESSE).

1b. Säuren $C_7H_8O_3$.

1) ***Säure*** $C_7H_7BrO_3$. *B.* Bei der Spaltung der Tetrabromfilicinsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 1028) durch Alkalien, sowie beim Behandeln derselben mit conc. Sodalösung (BÖHM, *A.* **307**, 274). — Farblose Prismen, $1\frac{1}{2}H_2O$ enthaltend (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 179–180° (krystallwasserfrei). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Giebt mit $FeCl_3$ in wässeriger Lösung feuerrothe Färbung, wird durch $KMnO_4$ nicht angegriffen. — $(C_7H_6BrO_3)_2Ba$. Farblose Nadeln (aus Wasser), ziemlich leicht löslich in Wasser.

2) ***Dihydrooxybenzoësäure*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1485 und Spl. dazu.*

2. *Säuren $C_8H_{10}O_3$ (*S. 627*).

2) ***1-Methyl-Cyclohexenoncarbonsäure(4).*** a) ***Enol-Form, 1-Methyl-Cyclohexadien(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\lessdot{}^{CH.C(OH)}_{CH_2.CH_2}\gtrdot C.CO_2H$. Aethylester $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Aethylester der Ketoform bei 15 bis 20 Minuten langem Kochen einer, mit 100 g Acetylessigsäureäthylester und 70 g Dijodmethan versetzten Lösung von 17,7 g Natrium in 280 ccm absolutem Alkohol (HAGEMANN, *B.* **26**, 879). Man destillirt den Alkohol im Vacuum ab, versetzt mit Wasser bis zur klaren Lösung und darauf mit Essigsäure bis zur beginnenden CO_2-Entwickelung und nimmt das ausgeschiedene Oel mit Aether auf. Man destillirt das in den Aether übergegangene Oel im Dampfstrom, vermischt je 200 g des getrockneten Rückstandes mit dem gleichen Volumen Aether und schüttelt mit 450 ccm eiskalter Natronlauge von 10%. Man hebt die ätherische Schicht ab und schüttelt sie nochmals mit 200 ccm Natronlauge. In die alkalische Lösung geht nur der Ester der Enolform über. — Aus dem Ester der Ketoform durch Einwirkung von Natriumäthylat (CALLENBACH, *B.* **30**, 641) — Oel. Kp_{22}: 150—152°. Kp_{18}: 146—148° (C.). D^{17}: 1,0816. n_D: 1,4859 (C.). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 956. Verseifungsgeschwindigkeit: HAGEMANN. Die aus dem Ester dargestellte freie Säure zerfällt bei 70° in 1-Methylcyclohexenon(3) $C_7H_{10}O$ (s. Bd. III u. Spl. dazu) und CO_2. Löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

b) ***Keto-Form, 1-Methyl-Cyclohexen(1)-on-(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\lessdot{}^{CH-CO}_{CH_2.CH_2}\gtrdot CH.CO_2H$. Aethylester $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Findet sich in der Aetherschicht von der Darstellung des Esters der Enolform (s. sub a) (HAGEMANN, *B.* **26**, 881). — Oel. Kp_{22}: 148—152°. Kp_{17}: 145—147°. D^{17}: 1,0817. n_D: 1,4823 (CALLENBACH, *B.* **30**, 641). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 956. — Geht bei Einwirkung von Natrium-Aethylat quantitativ in die Enolform über (C., *B.* **30**, 641). Unlöslich in Natronlauge. Verseifungsgeschwindigkeit: HAGEMANN. Die aus dem Ester dargestellte freie Säure zerfällt bei 70° in 1-Methylcyclohexenon $C_7H_{10}O$ und CO_2.

2a. Säuren $C_9H_{12}O_3$.

1) ***1,5-Dimethyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4).*** a) ***Enol-Form, 1,5-Dimethyl-Cyclohexadien(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.CH}_{CH.C(OH)}\rangle C.CO_2H$. Aethylester $C_{11}H_{16}O_3 = C_9H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Ester der Ketoform (s. sub b) beim Erhitzen auf 140° von Aethylidenacetessigester mit Wasser (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 110; *A.* **297**, 144 Anm.). — Löslich in Natronlauge. Färbt sich mit $FeCl_3$ roth.

b) ***Keto-Form, 1,5-Dimethyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)***

$CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.CH_3}_{CH.CO}\rangle CH.CO_2H$. Aethylester $C_{11}H_{16}O_3 = C_9H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* S. den Ester der Enolform (sub a). — Flüssig. Kp_{20}: 155—156°. Kp_{760}: 276—278° (unter Zersetzung). Kaum löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge. Mischbar mit Alkohol u. s. w. (Kn.).

2) ***Isolauronsäure*** $CH_3.C.C(CH_3)_2.CH_2$ / CO — $C.CO_2H$ (Perkin, *Soc.* **73**, 839); $CH_3.C—C(CH_3)_2—CH$ / $CO_2H.C$ — CH (mit O-Brücke) oder $CH_3.C—C(CH_3)_2—CH$ / $CO_2H.C$ — CH (mit O-Brücke) (Blanc, *Bl.* [3] **19**, 354). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Isolauronolsäure (S. 211) in verdünnter Sodalösung mit $KMnO_4$-Lösung (Königs, Meyer, *B.* **27**, 3467; Perkin, *Soc.* **73**, 839). Aus Isolauronolsäure durch verdünnte $KMnO_4$-Lösung bei 0° unter zeitweiliger Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure. Ausbeute 91—95% der Theorie (Blanc, *Bl.* [3] **19**, 281). — Lange, strohgelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132—133° (P.). Kp_{17}: 270°. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroleumäther und kaltem Wasser. Wird von Permanganat bei 0° nicht angegriffen, wohl aber bei gewöhnlicher Temperatur. Chromsäuregemisch bildet Dimethylacetylbuttersäure und α-Dimethylbernsteinsäure. Durch Natriumamalgam entsteht Dihydroisolauronsäure. Addirt nicht Brom. Beim Schmelzen mit Kali entsteht 2-Oxy-p-Toluylsäure (Perkin, *Soc.* 73, 839). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht 1,2,4(p)-Xylylsäure $(CH_3)_2 C_6H_3.CO_2H$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich löslich in heissem Wasser.

Oxim $C_9H_{13}O_3N$. Krystallkrusten. Zersetzt sich bei 210—222° (Perkin, *Soc.* **73**, 841).

3. * Säuren $C_{10}H_{14}O_3$ (*S. 627*).

1) * ***Diallylacetessigsäure*** $CH_3.CO.C(CH_2.CH:CH_2)_2.CO_2H$ (*S. 627*).

*Aethylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{13}O_3.C_2H_5$ (*S. 627*). Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 142.

2) ***Ketopinsäure.*** *B.* Beim Stehen von 1 Thl. Pinenhydrochlorid mit 5 Thln. höchst conc. Salpetersäure bei höchstens 20° (Armstrong, *Soc.* **69**, 1401). Man giesst nach 48 Stunden in viel Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch und dampft ab. Das auskrystallisirte Ca-Salz wird mit absolutem Alkohol gewaschen und dann genau durch Oxalsäure zerlegt. — Tafeln. Schmelzp.: 234°. Inactiv. Durch Krystallisation des Strychninsalzes kann eine rechtsdrehende Modification der Säure erhalten werden. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Salpetersäure entsteht aus Ketopinsäure Camphosäure $C_{10}H_{14}O_6$ (Gilles, Renwick, *P. Ch. S.* Nr. 182). Durch Einwirkung von Na-Aethylat oder schmelzendem Natron wird Pinophansäure $C_{10}H_{16}O_4$ gebildet (G., R., *P. Ch. S.* Nr. 176). — Ca- und Ba-Salz. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (A.).

Monobromketopinsäure $C_{10}H_{13}O_3Br$. *B.* Aus Ketopinsäure und Brom in Gegenwart von Phosphor (Gilles, Renwick, *P. Ch. S.* Nr. 176). — Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Essigäther, schwer in heissem Wasser, Benzol, Chloroform. Beim Erhitzen mit Anilin oder Chinolin wird Ketopinsäure regenerirt.

4. * Säuren $C_{11}H_{16}O_3$ (*S. 627—628*).

1) * ***Camphocarbonsäure*** $C_{10}H_{15}O.CO_2H$ (*S. 627*). *B.* {....(Brühl, ...}. D.R.P. 63534, *Frdl.* III, 882). Entsteht aus Bromcampher mit CO_2 und Natrium (Oddo, *G.* **23** I, 74). — Mit einer Lösung von $NaNO_2$ entsteht Isonitrosocampher und dann Campherchinon (O., *G.* **23** I, 87). $KMnO_4$-Lösung erzeugt Campherchinon und viel Camphersäure (Aschan).

* Methylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.CH_3$ (*S. 628*). Kp_{20}: 155—160° (Minguin, *A. ch.* [7] **2**, 279).

* Aethylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$ (*S. 628*). Einwirkung von Phenylhydrazin: Wahl, *B.* **32**, 1987.

* Bromcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}O_3Br$ (*S. 628*). *B.* Bei 1-tägigem Stehen einer eisessigsauren Lösung von Camphocarbonsäure mit etwas über 1 Mol.-Gew. Brom ({Silva, *B.* 6, 1092}; Aschan, *B.* **27**, 1445). — Schmelzp.: 112—113°. Zerfällt schon beim Kochen mit Alkohol in CO_2 und Bromcampher (Schmelzp.: 76°). Reagirt nicht mit salpetriger

Säure oder Salpetersäure unter Bildung von Isonitrosocampher und enthält demgemäss die Gruppe: $C(CO_2H)Br.CO$ (Oddo, *G.* **27** II, 122).

2) ***1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\langle{}^{CH—CO}_{CH_2—CH_2}\rangle C{-}CO_2H$ (am C: C_3H_7). *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (Callenbach, *B.* **30**, 644). — Wasserhelle Prismen. Schmelzp.: 119—120°. Giebt bei der Destillation ein dem Campher isomeres Keton $C_{10}H_{16}O$. — $Ag.C_{11}H_{15}O_3$. Farblose, lichtbeständige Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Na und Isopropyljodür auf die Keto- oder Enolform des Methylcyclohexenoncarbonsäureesters (siehe S. 265 Nr. 2, 2) (Callenbach, *B.* **30**, 643). — Oelige Flüssigkeit. Kp_{18}: 157—158°. D^{17}: 1,0646. n_D: 1,48382.

3) ***1-Methyl-5-Methoäthyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4).***

a) ***Enol-Form, 1-Methyl-5-Methoäthylcyclohexadiën(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.C_3H_7}_{CH—C(OH)}\rangle C.CO_2H$. Die freie Säure ist zähflüssig und zerfällt in der Wärme völlig in CO_2 und das Keton $C_{10}H_{16}O$.

Aethylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Ester der Keto-Form (s. sub b) bei mehrfacher Destillation von 3-Methyl-5-Isopropyl-4,6-Dicarboxäthyl-Cyclohexenon (Knoevenagel, *A.* **288**, 327; **297**, 144 Anm.). — Oel. Kp_{17}: 170°. Kp_{14}: 166°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rothviolett gefärbt. Wird durch verdünnte Natronlauge schon in der Kälte verseift (Unterschied vom isomeren Keto-Ester).

b) ***Keto-Form, 1-Methyl-5-Methoäthylcyclohexen(1)-on(3)Carbonsäure(4)*** $CH_3C\langle{}^{CH_2.CH.C_3H_7}_{CH—CO}\rangle CH.CO_2H$. Die freie Säure ist zähflüssig und zerfällt beim Erwärmen in CO_2 und das Keton $C_{10}H_{16}O$.

Aethylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben der Enol-Form (s. sub a) bei wiederholter Destillation von 3-Methyl-5-Isopropyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon (K., *A.* **288**, 325). Man versetzt je 100 g des Productes mit 100 ccm Aether und schüttelt unter Kühlung zweimal mit je 200 ccm Natronlauge von 10% aus, wobei nur der Ester der Keto-Form in den Aether übergeht. — Oel. Kp_{17}: 170°. Kp_{11}: 161°. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht das Keton $C_{10}H_{16}O$.

5. *Säuren $C_{12}H_{18}O_3$ (*S. 629*).

1) ****Methylcamphocarbonsäure*** (*S. 629*). ***Methylester** $C_{13}H_{20}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.CH_3$ (*S. 629*). *B.* Aus Camphocarbonsäuremethylester, $CH_3.O.Na$ und CH_3J (Minguin, *A. ch.* [7] **2**, 280). — Monokline Prismen (aus Aether). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 120° in CO_2, $CH_3.OH$ und Methylcampher.

***Aethylester** $C_{14}H_{22}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.C_2H_5$ (*S. 629*). Trimetrische Prismen (aus Aether) (M.).

2) ***1-Methyl-5-Isobutyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4).***

a) ***Enol-Form, 1-Methyl-5-Isobutyl-Cyclohexadiën(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.C_4H_9}_{CH.C(OH)}\rangle C.CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{22}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Ester der Keto-Form (s. sub b) beim Kochen von 3-Methyl-5-Isobutyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit H_2SO_4 (Knoevenagel, *A.* **288**, 334; **297**, 144 Anm.). — Kp_{20}: 167—169°. Wird durch $FeCl_3$ dunkelviolettroth gefärbt.

b) ***Keto-Form, 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.C_4H_9}_{CH.CO}\rangle CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{22}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Ester der Enol-Form bei 30-stdg. Kochen von 30 g 3-Methyl-5-Isobutyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit 500 g Schwefelsäure von 20% (K., *A.* **288**, 334). — Kp_{20}: 167—169°. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Keton $C_{11}H_{18}O$.

Oxim $C_{14}H_{23}O_3N = C_{14}H_{22}O_2(:NOH)$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—103° (K., **288**, 335).

Benzoylderivat des Oxims $C_{21}H_{27}O_4N = C_{14}H_{22}NO_3.C_7H_5O$. Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146—148° (K., *A.* **288**, 336). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3) ***Sedanonsäure, o-Valeryl-Δ¹-Tetrahydrobenzoësäure*** $C_2H_5.CH_2.CH_2.CO.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{C(CO_2H):CH}\rangle CH_2$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1485.*

5a. Aethylcamphocarbonsäure $C_{13}H_{20}O_3$. Aethylester $C_{15}H_{24}O_3 = C_{13}H_{19}O_3.C_2H_5$. *B.* Wie bei Methylcamphocarbonsäureester (s. S. 267) (Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 138). — Kp_{15}: 164—165°. D^{20}_4: 1,0428. n_D: 1,47918.

5b. 1-Methyl-5-Hexyl-Cyclohexen (1)-on (3)-Carbonsäure (4) $C_{14}H_{22}O_3$.

a) ***Enol-Form, 1-Methyl-5-Hexylcyclohexadiën(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH(C_6H_{13})}_{CH.C(OH)}\rangle C.CO_2H$. Aethylester $C_{16}H_{26}O_3 = C_{14}H_{21}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Ester der Keto-Form (s. sub b) beim Kochen von 3-Methyl-5-Hexyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit H_2SO_4 (Knoevenagel, *A.* **288**, 342; **297**, 144 Anm.). — Kp_{17}: 186° bis 188°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelviolettroth gefärbt. Liefert mit Phenylhydrazin ein Derivat vom Schmelzp.: 146—147°.

b) ***Keto-Form, 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.(C_6H_{13})}_{CH.CO}\rangle CH.CO_2H$. Aethylester $C_{16}H_{26}O_3 = C_{14}H_{21}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Ester der Enol-Form bei 30-stdg. Kochen von 50 g 3-Methyl-5-Hexyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit 500 g Schwefelsäure von 20% oder bei 6-stdg. Erhitzen von Oenanthylidendiacetessigester mit 3—4 Thln. Wasser auf 155° (K., *A.* **288**, 342). — Kp_{17}: 186° bis 188°. Wird durch $FeCl_3$ und Alkohol nicht gefärbt.

Oxim $C_{16}H_{27}O_3N$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109—111° (K., *A.* **288**, 344).

Benzoylderivat des Oxims $C_{23}H_{31}O_4N = C_{16}H_{26}NO_3.C_7H_5O$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157—159° (K., *A.* **288**, 344). Leicht löslich in Alkohol.

5c. Säure $C_{18}H_{30}O_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Lithofellinsäure (oder deren Anhydrid), gelöst in Alkohol mit Barytwasser (Jünger, Klages, *B.* **28**, 3046). — Mattperlmutterglänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°. — Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Wird durch Vitriolöl und Zucker fleischroth gefärbt. Entfärbt Brom in Eisessig. Beim Kochen mit HCl-haltigem Alkohol entsteht ein Anhydrid (Kp: 275—280°, unter geringer Zersetzung).

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ und $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Citrylidenacetessigsäure $C_{14}H_{20}O_3$. Aethylester $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{19}O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Condensation äquimolecularer Mengen von Citral und Acetessigester mittels Ammoniaks (Knoevenagel, D.R.P. 97734; *C.* **1898** II, 695). — Kp_{12}: ca. 185°.

2. Säure $C_{12}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Destillation von Parasorbinsäure (S. 244) (Döbner, *B.* **27**, 349). — Harz. — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2$. Amorph.

XI. *Säuren mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 629—736*).

A. *Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n}O_4$ (*S. 629—636*).

1. *Glyoxylsäure, Aethandiolsäure $C_2H_4O_4 = (OH)_2CH.CO_2H$ (*S. 629—630*). *B.* Beim Behandeln von hydraziessigsaurem Silber mit verdünnter Schwefelsäure (Jay, Curtius, *B.* **27**, 777): $N_2H_2.CH.CO_2H + H_2SO_4 + 2H_2O = N_4H_4.H_2SO_4 + C_2H_4O_4$. — Mole-

kulare Verbrennungswärme: 128,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *B.* **25** Ref., 84). Liefert mit Thiophenol Dithiodiphenylessigsäure $(C_6H_5S)_2CH.CO_2H$.

S. 630, Z. 20 v. u. statt: „$K.C_2HO_3$" lies: „$K.C_2H_3O_4$".

Thioglyoxylsäure $C_2H_2O_2S$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen von dichloressigsaurem Natrium (130 g Dichloressigsäure, 145 g krystallisirte Soda in 50 g Wasser) mit der wässerigen Lösung von 250 g $Na_2S + 9H_2O$ (BRUNEL, *Bl.* [3] **15**, 134). Man fügt 110 g H_2SO_4 hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Zähflüssig. Beim Kochen mit HgO und Wasser entsteht Glyoxylsäure. — $Pb(C_2HO_2S)_2 + 2H_2O$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Aethylester $C_4H_6O_2S = C_2HO_2S.C_2H_5$. Knoblauchartig riechendes Oel. Kp_{36}: 161° (BRUNEL).

2. *Propandiolsäuren $C_3H_6O_4$ (*S. 631—632*).

1) ** αβ-(gewöhnliche) **Glycerinsäure, Propandiol(2,3)-Säure(1)*** $(OH)CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 631*).

a) * ***Inactive Säure*** (*S. 631*). *B.* Beim Behandeln von 2,-3-Diaminopropionsäure mit HNO_2 (KLEBS, *H.* **19**, 330). *Darst.* Man kocht 46 g reines Glycerin mit 80 g reinem Aetznatron, 500 g Wasser und Chlorsilber (dargestellt aus 170 g $AgNO_3$), verdunstet die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup, fügt zum Rückstande 120 g $KHSO_4$ und zieht mit Aceton aus. Die Acetonlösung wird im Vacuum verdunstet und der Rückstand durch Auflösen in Aceton von beigemengten Salzen und Glycerin befreit (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 763). — In eine grosse Porzellanschale giebt man 100 g Mennige und 200 g mit dem gleichen Vol. Wasser verdünntes Glycerin, erhitzt unter Umrühren und tropfenweisem HNO_3-Zusatz nicht über 100°. Die Mennige entfärbt sich, indem sie sich löst und eine milchige Flüssigkeit bildet. Wenn bei weiterem Zusatz die Mennige nicht mehr entfärbt wird, so filtrirt man heiss ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, concentrirt das Filtrat im Dampfbade und behandelt den Rückstand mit H_2SO_4 (D: 1,53) bis zum gelinden Ueberschuss; man filtrirt wieder heiss, behandelt das Filtrat mit $Ba(OH)_2$-Lösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt abermals und dampft das Filtrat im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz ein (ZINNO, *P. C. H.* **38**, 780). — Molekulare Verbrennungswärme: 125,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 137, 141). Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 297. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entstehen CO_2, CO, O, Formaldehyd und Ameisensäure (MILLER, HOFER, *B.* **27**, 469). — $Li.\bar{A} + x.H_2O$. Sehr leicht löslich (FRANKLAND, APPLEYARD, *Soc.* **63**, 301). — * $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (F., A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 22,78 Thle. wasserfreies Salz. — * $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,85 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — * $Sr.\bar{A}_2$. Hält $^1/_2 H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,17 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — * $Ba.\bar{A}_2$. Hält $^1/_2 H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,6 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — * $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,87 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — * $Cd.\bar{A}_2$. Hält $1^1/_2$ H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 4,43 Thle. wasserfreies Salz (F., A.).

Methylester $C_4H_8O_4 = C_3H_5O_4.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* **63**, 513). — Flüssig. Kp_{14}: 119—120°. D^{15}: 1,2814.

***Aethylester** $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5O_4.C_2H_5$ (*S. 632*). *B.* {Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit 3—4 Vol. absolutem Alkohol auf 190° (HENRY, *B.* **4**, 706)}. Man fractionirt das Product im Vacuum (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* **63**, 512). — Flüssig. Kp_{14}: 120—121°. D^{15}: 1,1909 (F., M.).

Propylester $C_6H_{12}O_4 = C_3H_5O_4.C_3H_7$. Flüssig. Kp_{14}: 126—127°. D^{15}: 1,1453 (F., M., *Soc.* **63**, 514).

Isobutylester $C_7H_{14}O_4 = C_3H_5O_4.C_4H_9$. Kp_{13}: 128—130°. D^{15}: 1,1024 (F., M.).

l-Amylester $C_8H_{16}O_4 = C_3H_5O_4.C_5H_{11}$. *B.* Aus l-Amylalkohol und i-Glycerinsäure durch Erhitzen auf 150° (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 256). — Kp_5: 144—147°. D^{11}_4: 1,0807. $[\alpha]_D^{11}$: +2,86°.

Diacetylderivat des l-Amylesters $C_{12}H_{20}O_6 = C_3H_3(O.COCH_3)_2O_2.C_5H_{11}$. *B.* Durch Acetylchorid aus dem l-Amylester (F., P.). — Kp_{12}: 163—165°. D^{11}_4: 1,0863. $[\alpha]_D^{11}$: +1,66°.

b) * ***Rechtsdrehende Säure*** (*S. 632, Z. 16 v. o.*), ***d-Glycerinsäure.*** *B.* Bei der Gährung einer Lösung von i-glycerinsaurem Calcium durch den Bacillus ethaceticus entstehen Weingeist, Essigsäure, Ameisensäure neben Gasen und das Calciumsalz der d-Glycerinsäure ({FRANKLAND, FREW, *Soc.* **59**, 96;} FRANKLAND, APPLEYARD, *Soc.* **63**, 296). — Die Salze sind linksdrehend und viel löslicher in Wasser, als jene der i-Glycerinsäure. — Salze (FR., APPL.): $NH_4.C_3H_5O_4$. — $Li.\bar{A}$ (im Vacuum). — $Na.\bar{A}$ (im Vacuum). — $Mg.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 43,05 Thle. wasserfreies Salz. Für

eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D$: —18,65°. — *Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Monokline (TUTTON, *Soc.* **59**, 234) Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 9,32 Thle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: —11,66°. — Sr.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Hält im Vacuum getrocknet $1H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° etwa 300 Thle. wasserhaltiges Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 50,15 Thle. wasserfreies Salz. — Zn.$\bar{A}_2$ + H_2O. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 39,03 Thle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D$: —22,18°. — Cd.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 85 Thle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D$: —14,11°. — Ag.$\bar{A}$ + $1^1/_2H_2O$.

Methylester $C_4H_8O_4 = C_3H_5O_4.CH_3$. *Darst.* Man erhitzt die Säure mit reinem Holzgeist 4 Stunden lang auf 180° (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* **63**, 513). — Flüssig. Kp_{14}: 119—120°. D^{15}: 1,2798. $[\alpha]_D$: —4,80°.

Aethylester $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5O_4.C_2H_5$. D^{15}: 1,1921. $[\alpha]_D$: —9,18° (FR., M.).

Normalpropylester $C_6H_{12}O_4 = C_3H_5O_4.C_3H_7$. D^{15}: 1,1448. $[\alpha]_D$: —12,94° (FR., M.).

Isopropylester. Flüssig. Kp_{13}: 114—116°. D^{15}: 1,1303. $[\alpha]_D$: —11,82° (FR., M.).

Normal-Butylester $C_7H_{14}O_4 = C_3H_5O_4.C_4H_9$. Kp_{16}: 138,5°. D^{15}: 1,1084. $[\alpha]_D$: —13,19° (FR., M., *Soc.* **63**, 1411).

Isobutylester. D^{15}: 1,1051. $[\alpha]_D$: —14,23° (FR., M.).

Sec. Butylester. $Kp_{13,5}$: 123—126°. D^{15}: 1,1052. $[\alpha]_D$: —11° (FR., M.).

Ester des inactiven Amylalkohols (Methyläthylcarbincarbinols) $C_8H_{16}O_4 = C_3H_5O_4.C_5H_{11}$. $D^{14,8}_4$: 1,0779. $[\alpha]_D^{14,3}$: —14,16° (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 265).

Ester des l-Amylalkohols. Kp_6: 144—148°. D^{12}_4: 1,0789. $[\alpha]_D^{12,5}$: —11,54° (F., P.).

Normal-Heptylester $C_{10}H_{20}O_4 = C_3H_5O_4.C_7H_{15}$. Kp_{14}: 173—175°. D^{15}: 1,0390. $[\alpha]_D$: —11,30° (FR., M.).

Normal-Oktylester $C_{11}H_{22}O_4 = C_3H_5O_4.C_8H_{17}$. Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: 22°. Kp_{13}: 181—183°. D^{15}: 1,0263. $[\alpha]_D$: —10,22° (FR., M.).

Diacetylglycerinsäure $C_7H_{10}O_6 = C_2H_3O_2.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CO_2H$. **Methylester** $C_8H_{12}O_6 = C_7H_9O_6.CH_3$. *B.* Aus Glycerinsäuremethylester und Acetylchlorid (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* **63**, 1421). — D^{15}: 1,1996.

Aethylester $C_9H_{14}O_6 = C_7H_9O_6.C_2H_5$. Kp: 247—249°. D^{15}: 1,1574. $[\alpha]_D$: —16,31° (FR., M., *Soc.* **65**, 754). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FRANKLAND, PICKARD, *Soc.* **69**, 134.

Propylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_7H_9O_6.C_3H_7$. Kp: 258°. D^{15}: 1,1263. $[\alpha]_D$: —19,47° (FR., M.).

Isopropylester. Kp: 246—248°. D^{15}: 1,1193. $[\alpha]_D$: —17,97° (FR., M.).

Isobutylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_7H_9O_6.C_4H_9$. Kp: 262—264°. D^{15}: 1,0990. $[\alpha]_D$: —20,48° (FR., M.).

Ester des inactiven Amylalkohols (Methyläthylcarbincarbinols) $C_{12}H_{20}O_6 = C_7H_9O_6.C_5H_{11}$. Kp_4: 156—159°. $D^{15,2}_4$: 1,0813. $[\alpha]_D^{15,2}$: —19,46° (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 265).

Ester des l-Amylalkohols. Kp_6: 152—157°. $D^{11,4}_4$: 1,0855. $[\alpha]_D^{11,4}$: —17.27° (FR., PR.),

Heptylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_7H_9O_6.C_7H_{15}$. Flüssig. Kp_{10}: 174°. D^{15}: 1,0537. $[\alpha]_D$: —16,63° (FR., M., *Soc.* **65**, 751).

Oktylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_7H_9O_6.O_8H_{17}$. Flüssig. $Kp_{11,5}$: 185—186°. D^{15}: 1,0408. $[\alpha]_D$: —15,87° (FR., M.).

Di-Monochloracetyl-Glycerinsäure $C_7H_8O_6Cl_2 = CH_2(O.CO.CH_2Cl).CH(O.CO.CH_2Cl).CO_2H$. **Methylester** $C_8H_{10}O_6Cl_2 = C_7H_7Cl_2O_6.CH_3$. Kp_{15}: 197°. D^{17}_4: 1,4240. $[\alpha]_D^{15}$: —12,91°. $[\alpha]_D^{100}$: —17,99° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 191).

Aethylester $C_9H_{12}O_6Cl_2 = C_7H_7Cl_2O_6.C_2H_5$. Kp_{15}: 198°. D^{16}_4: 1,3681. $[\alpha]_D^{15}$: —16,80°. $[\alpha]_D^{100}$: —22,08° (FR., PATT.).

Di-Dichloracetyl-Glycerinsäure $C_7H_6O_6Cl_4 = CH_2(OCOCHCl_2).CH(OCOCHCl_2).CO_2H$. **Methylester** $C_8H_8O_6Cl_4 = C_7H_5Cl_4O_6.CH_3$. Kp_{20}: 207°. D^{20}_4: 1,5228. $[\alpha]_D^{15}$: —13,96°. $[\alpha]_D^{100}$: —17,18° (FR., PATT.).

Aethylester $C_9H_{10}O_6Cl_4 = C_7H_5Cl_4O_6.C_2H_5$. Kp_{15}: 203°. $D^{16,8}_4$: 1,4667. $[\alpha]_D^{16,7}$: —18,32°. $[\alpha]_D^{99}$: —21,05° (FR., PATT.).

Di-Trichloracetyl-Glycerinsäure $C_7H_4O_6Cl_6 = CH_2(OCOCCl_3).CH(OCOCCl_3).CO_2H$.

Methylester $C_8H_6O_6Cl_6 = C_7H_3Cl_6O_6.CH_3$. Kp_{15}: 199—200°. $D^{11,7}_4$: 1,6122. $[\alpha]_D^{11,5}$: —14,13°. $[\alpha]_D^{98,3}$: —15,24° (FR., PATT.).

Aethylester $C_9H_8O_6Cl_6 = C_7H_3Cl_6O_6.C_2H_5$. Kp_{15}: 202°. D^{12}_4: 1,5502. $[\alpha]_D^{12,5}$: —18,66°. $[\alpha]_D^{98}$: —18,39° (FR., PATT.).

Di-Propionyl-Glycerinsäure $C_9H_{14}O_6 = CH_2(O.C_3H_5O).CH(O.C_3H_5O).CO_2H$. **Methylester** $C_{10}H_{16}O_6 = C_9H_{13}O_6.CH_3$. *B.* Aus activem Glycerinsäuremethylester und Propionyl-

chlorid (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* **69**, 116). — Flüssig. D^{15}_4: 1,1349. $[\alpha]_D$: —10,97° bei 15°.

3) **αα-Glycerinsäure, Propandiol(2,2)-Säure(1)** $CH_3.C(OH)_2.CO_2H$ (*S. 632*).
α-Diäthoxypropionsäure $C_7H_{14}O_4 = CH_3.C(OC_2H_5)_2.CO_2H$. Aethylester $C_9H_{18}O_4 = C_7H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Brenztraubensäureester mit salzsaurem Formimidoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012). — Kp: 190° bis 191° unter geringer Zersetzung. Liefert bei der Einwirkung von P_2O_5 in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin α-Aethoxyacrylsäureester.

Aetheräthylidenmilchsäure $C_6H_{10}O_7 = CO_2H.C(OH)(CH_3).O.C(OH)(CH_3).CO_2H$, *siehe Hauptw. Bd. I, S. 832 und Spl. dazu.*

Chlorhydroxyätherpropionsäure $C_6H_9O_6Cl = CO_2H.C(OH)(CH_3).O.CCl(CH_3).CO_2H$, *siehe Hauptw. Bd. I, S. 832 und Spl. dazu.*

* Trichlor-αα-Glycerinsäure, Trichlorbrenztraubensäure (*S. 632*) $C_3H_3O_4Cl_3 = CCl_3.CO.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei oft wiederholtem Sättigen einer Lösung von Chlorfumarsäure in 6 Thln. Wasser mit Chlor (BÜCHNER, *B.* **26**, 656).

Aethylester $C_5H_5O_3Cl_3 + H_2O = CCl_3.CO.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CCl_3.C(OH)_2.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 34,5°. Der wasserfreie Ester ist ein Oel, das bei 21 mm gegen 110° siedet (BÜCHNER).

3. * Säuren $C_4H_8O_4$ (*S. 633*).

2) * **αβ-Dioxybuttersäure, Butandiol(2,3)-Säure(1)** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ (*S. 633*).

a) * Inactive Form. Elektrolyse: PISARJEWSKY, *Ж.* **29**, 338; *C.* **1897** II, 339.

b) Die active Form dieser (?) Säure entsteht bei Oxydation von Oxygluconsäure mit HNO_3 (BOUTROUX, *C. r.* **127**, 1226). — Linksdrehend, während Ca- und Ba-Salz rechtsdrehend sind. — $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — Ba-Salz, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

6) **ββ-Dioxybuttersäure, Butandiol(3,3)-Säure(1)** $CH_3.C(OH)_2.CH_2.CO_2H$.
ββ-Diäthoxybuttersäure $C_8H_{16}O_4 = CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. Aethylester $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.CO.OC_2H_5$. *B.* Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Acetessigester mit salzsaurem Formimidoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012).

7) **Dioxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ oder $HO.CH_2.C(CH_3)(OH).CO_2H$? *B.* Beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser, neben Isosaccharinsäure und Cellulose (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2598). — Syrup. $[\alpha]_D$ in sauren, frisch bereiteten Lösungen: —2,6°, nach 2 Tagen: +13,7°. Bei der Einwirkung von Jod und Alkali entsteht Jodoform. Die Salze sind amorph. — $(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$. — $(C_4H_7O_4)_2Zn$. Hygroskopisch. — $(C_4H_7O_4)_2Pb$. — $(C_4H_7O_4)_2Cd + 2H_2O$.

4. * Säuren $C_5H_{10}O_4$ (*S. 633—634*).

3) **β-γ-Dioxyvaleriansäure, Pentandiol(3,4)-Säure(1)** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. Anhydrid (Oxylacton) $C_5H_8O_3$, wahrscheinlich $CH_3.CH.CH(OH).CH_2$ (O —— CO). *B.* Als Zwischenproduct beim Kochen der α-Oxypentensäure (s. S. 242) mit Salzsäure (FITTIG, SCHAAK, *A.* **299**, 45). — Farblose, dicke, neutrale Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, Chloroform; schwer in Aether. Giebt mit Kalkmilch das Salz $Ca(C_5H_9O_4)_2$. Geht durch längeres Kochen mit Salzsäure in Lävulinsäure über.

4) **2-Methyl-Butandiol(2,3)-Säure(4)** $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CO_2H$. Anhydrid, ββ-Dimethylglycidsäure $C_5H_8O_3 = (CH_3)_2C.CH.CO_2H$ (C und CH über O verbunden). *B.* Beim Eintröpfeln von wenig überschüssiger, alkoholischer Kalilauge von 20% in die Lösung von α-Chlor-β-Oxyisovaleriansäure (s. S. 226) in 30 ccm absolutem Alkohol (PRENTICE, *A.* **292**, 282). Man kocht 2 Stunden lang. — Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_5H_7O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4). Zerfliessliche Tafeln (aus absolutem Alkohol + absolutem Aether). — Ag.Ā. Täfelchen (aus Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

5) **Anglicerinsäure** $C_4H_7(OH)_2.CO_2H$. *B.* Durch Eintröpfeln bei 0° von 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 2% in die Lösung von 1 Thl. Angelicasäure in 500 Thln. Wasser und etwas K_2CO_3 (FITTIG, PENSCHUCK, *A.* **283**, 114). — Nadeln (aus Aether).

Schmelzp.: 110—111°. Verhält sich ganz wie Tiglicerinsäure. Unlöslich in $CHCl_3$. — Calciumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (Unterschied von tiglicerinsaurem Calcium). — $Zn(C_5H_9O_4)_2$ (über H_2SO_4). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

6) ***Tiglicerinsäure*** $C_4H_7(OH)_2.CO_2H$. *B.* Durch Eintröpfeln unter Umschütteln bei 0° von 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$, gelöst in 50 Thln. Wasser, in die Lösung von 1 Thl. Tiglinsäure, in 500 Thln. Wasser und etwas K_2CO_3 (F., P., *A.* **283**, 109). Man neutralisirt nahezu mit verdünnter Schwefelsäure, engt ein, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand durch Wasserdampf von flüchtigen Säuren befreit. — Monokline (LINK) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Aeusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — $Ca(C_5H_9O_4)_2$ (bei 100°). Porzellanartige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Flocken. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heissem, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser.

7) *α-**Aethylglycerinsäure, 2-Methylol-Butanol(2)-Säure(1)*** $CH_2(OH).C(OH)(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Aethylacrylsäure mit $^1/_2$%iger $KMnO_4$-Lösung neben Ameisensäure und Propionsäure (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Prismen. Schmelzp.: 99—100°. In Aether leicht löslich. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Propionsäure. — $(C_5H_9O_4)_2Pb$. Zusammenhängende, kleine Quadrate.

5. * Säuren $C_6H_{12}O_4$ (*S. 634—635*).

S. 634, Z. 7 v. u. statt: „$C_6H_8O_3$“ lies: „$C_6H_{10}O_3$“.

6) *αβ-**Dioxyisocapronsäure, 2-Methyl-Pentandiol(3,4)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von αβ-Isohexensäure mit einer alkalischen $KMnO_4$-Lösung (BRAUN, *M.* **17**, 216). — Nädelchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Ligroïn. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$) (bei 100°).

7) *α-**Propylglycerinsäure, 2-Methylol-Pentanol(2)-Säure(1)*** $CH_2(OH).C(OH)(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Propylacrylsäure mit $^1/_2$%iger $KMnO_4$-Lösung neben Ameisensäure und Buttersäure (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Schmelzp.: 94—95°. Löslich in Aether. — $(C_6H_{11}O_4)_2Pb$.

8) *α-**Isopropylglycerinsäure, 3-Methyl-2-Methylol-Butanol(2)-Säure(1)*** $CH_2(OH).C(C_3H_7)(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht neben flüchtigen Säuren bei der Oxydation von α-Isopropylacrylsäure mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung (S., *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Aether.

6. * Säuren $C_7H_{14}O_4$ (*S. 635*).

3) ***2-Methyl-Hexandiol(2,3)-Säure(6)*** $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. Anhydrid $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH).CH.CH_2.CH_2.CO$ (CH und CO über O verbunden). *B.* Beim Versetzen von 10 g Tanacetophoron $C_8H_{12}O$ mit einer verdünnten wässerigen Lösung von 32 g $KMnO_4$ bei 0° (SEMMLER, *B.* **25**, 3514). — Lange Nadeln. Kp_{11}: 145°. Aeusserst leicht löslich in Wasser.

4) *βγ-**Dioxyheptylsäure, 2-Methyl-Hexandiol(3,4)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure durch Eintröpfeln (bei 0° unter Umschütteln) von 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 2% in 5 g βγ-Isoheptensäure, übergossen mit 400—500 ccm Wasser und überschüssiger Soda (FITTIG, SILBERSTEIN, *A.* **283**, 269). In freiem Zustande nicht bekannt. Beim Ansäuern der Salze scheidet sich sofort das Anhydrid aus. — $Ca(C_7H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle.

Anhydrid, Oxyisoheptolacton $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH.CH.CH(OH).CH_2.CO$ (CH und CO über O verbunden). *B.* Entsteht neben Isoheptenlacton (S. 245) bei 24-stdg. Kochen von 3,4-Dibrom-2-Methylhexansäure(6) mit 35 Thln. Wasser (FITTIG, WOLFF, *A.* **288**, 181). — Nadeln und monokline (STUBER, *A.* **283**, 271) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 111,5—112° (FITTIG, SILBERSTEIN, *A.* **283**, 269). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Isoheptenlacton $C_7H_{10}O_2$. Wird bei 20-stdg. Kochen mit Natronlauge von 10% nicht verändert.

5) *αβ-Dioxyisoheptylsäure, 2-Methylhexandiol(4,5)-Säure(6)* $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure durch Eintragen (bei 0° unter Umschütteln) von 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 2% in 5 g *αβ* Isoheptensäure, übergossen mit 400—500 ccm Wasser und überschüssiger Sodalösung (F., S., *A.* **283**, 277). Zur Trennung von der Oxalsäure wird das Calciumsalz dargestellt. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge nicht verändert. — $Ca(C_7H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$. Drusen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser.

6) ***2-Methyl-Hexandiol(2,5)-Säure(1)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. **Anhydrid, Dimethylhydrofurancarbonsäure** $C_7H_{12}O_3 = CH_3.CH.CH_2.CH_2.C(CH_3).CO_2H$ (CH und C durch —O— verbunden). *B.* 10 g methylallylmilchsaures Calcium werden mit 50 ccm conc. Salzsäure und 50 ccm Wasser 6 Stunden gekocht und die Säure mit Aether extrahirt. Sie wird durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes aus verdünntem Alkohol gereinigt (Fittig, Haven-Boyd, *A.* **303**, 178). — Farblose, wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 228°. Ziemlich flüchtig. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. 10 Thle. wässeriger Lösung enthalten bei 20° 15,48 Thle. Salz. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_{11}O_3$. Sehr wenig löslich in Wasser.

7) ***Monobrom-3-Methyl-Hexandiolsäure(1)*** $C_7H_{13}O_4Br$. **Anhydrid** $C_7H_{11}O_3Br$. *B.* Entsteht neben Methyläthylacroleïn und Ameisensäure beim Stehen von 2,1 g 3,4-Dibrom-3-Methylhexanol(2)-Säure(1) (S. 229) mit 50 ccm Wasser und 0,55 g Soda, gelöst in 10 ccm Wasser (Johanny, *M.* **15**, 422). — Monokline Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 82—83°.

8) ***2,4-Dimethyl-Pentandiol(2,3)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von *α*-Methyl-*β*-Isopropylacrylsäure (S. 200) mittels 2%iger $KMnO_4$-Lösung (Kietreiber, *M.* **19**, 734). — Kleine, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 114—115°.

9) ***Säure $C_7H_{14}O_4$ aus Carvenolsäure.*** *B.* Entsteht aus Carvenolsäure (S. 262) durch Oxydation sowohl mittels Chromsäuregemisches als auch Salpetersäure (Wallach, Ohligmacher, *A.* **305**, 256). — Plattenförmige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 201° bis 202°. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser. Ist einbasisch. Das Silbersalz ist leicht löslich in Wasser.

7. *Säuren $C_8H_{16}O_4$ (*S. 635*).

3) ***2-Methyl-Heptandiol(4,5)-Säure(7), βγ-Dioxyisooktylsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure durch Oxydation von 1 Mol.-Gew. *βγ*-Isooktensäure bei 0° mit 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 2% (Fittig, de Vos, *A.* **283**, 291). — Nicht in freiem Zustande bekannt. — $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Dünne Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid, Oxyisooktolacton $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH.CH(OH).CH_2$ (CH —O— CO). Zerfliessliche Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 33—34° (F., de V., *A.* **283**, 292). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht bei der Destillation theilweise in das Anhydrid $(CH_3)_2CH.CH_2.C:CH.CH_2$ (C —O— CO) über.

4) ***2-Methyl-Heptandiol(5,6)-Säure(7), αβ-Dioxyisooktylsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure durch Oxydation bei 0° von 1 Mol.-Gew. *αβ*-Isooktensäure mit 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 2% in verdünnter alkalischer Lösung (F., de V., *A.* **283**, 295). Man trennt die Säuren durch die Calciumsalze (*αβ*-dioxyisooktylsaures Calcium ist leicht löslich in Wasser). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Benzol. — $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

7a. Säuren $C_9H_{18}O_4$.

1) ***2-Methyl-3-Methylsäure-Heptandiol(2,6)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CO_2H).C(OH)(CH_3)_2$.

Anhydrid, Cineolensäure $C_9H_{16}O_3 = CH_3.CH{<}^{O\ —\ C(CH_3)_2}_{CH_2.CH_2}{>}CH.CO_2H$? *B.* Man erhitzt

Cineolsäure (*Hptw. Bd. I, S. 771*) mit Wasser auf 160° (Rupe, *C.* **1898** II, 1055). — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 83—84°. Kp: 250°. Kp_{13}: 127,5—129,5°.

2) ***2,4,4-Trimethyl-Hexandiol(3,5)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH(OH).CO_2H$. **Anhydrid** $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH.CH.C(CH_3)_2.CH.OH$ / O———CO. *B.* Aus dem durch Condensation von Isobutyraldehyd mit KCN entstehenden Körper $C_9H_{17}NO_2$ durch Einwirkung von Säuren, auch schon durch Erwärmen mit viel Wasser (Kohn, *M.* **19**, 521; Claisen, *A.* **306**, 329). — Derbe Prismen (aus Aether). Rhombische Nadeln (Munteanu-Murgoci, *C.* **1899** II, 415). Schmelzp.: 92,5° (K.), 95° (Cl.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert neben Isobuttersäure die Isobutyrylameisensäure. Das **Acetylderivat** schmilzt bei 59°.

7b. Säuren $C_{10}H_{20}O_4$.

1) ***α-Isopropyl-β-Isobutylglycerinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptandiol(3,4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).C(OH)(CO_2H).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintröpfeln bei 0° von 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 2% in die Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Isopropyl-β-Isobutylacrylsäure in überschüssiger K_2CO_3-Lösung (Kohn, *M.* **17**, 142). — Seideglänzende, kleine Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Aether. Beständig gegen verdünnte H_2SO_4.

2) ***Dihydrooxycitronellasäure, 2,6-Dimethyloktandiol(2,3)-Säure(8)*** $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer sehr verdünnten Lösung von Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ (S. 204) mit $KMnO_4$ (Semmler, *B.* **26**, 2256). — Syrup. Chromsäuregemisch oxydirt zu β-Methyladipinsäure (S. 301). — $Ag.C_{10}H_{19}O_4$. Pulver.

8a. Aleuritinsäure $C_{13}H_{26}O_4 = CH_3.(CH_2)_2.CH(OH).(CH_2)_7.CH(OH).CO_2H$?

V. Als Harzester im Stocklack. — *Darst.* Der ätherunlösliche Theil des Reinharzes aus dem Stocklack wird in 10%iger Kalilauge gelöst und durch mehrstündiges Durchleiten von Wasserdämpfen durch diese Lösung verseift. Die Reinigung erfolgt über das Mg-Salz (Farner, *Ar.* **237**, 40). — Farblose, rhombische Blättchen aus verdünntem Alkohol. Feine Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 101.5°. — $Mg(C_{13}H_{25}O_4)_2 + C_{13}H_{26}O_4$. Blumenkohlartige Conglomerate feiner Nädelchen aus Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.(C_{13}H_{25}O_4)_2 + C_{13}H_{26}O_4$. Feines Krystallpulver aus verdünntem Alkohol. In Wasser leichter, in verdünntem Alkohol schwerer löslich, als das Bleisalz. — $Pb(C_{13}H_{25}O_4)_2 + C_{13}H_{26}O_4$. Nadelbüschel aus verdünntem Alkohol. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

10. * Säuren $C_{18}H_{36}O_4$ (*S. 635—636*).

1) ****Dioxystearinsäure (aus Oelsäure), Oktodekandiol(9,10)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_7.CH(OH).CH(OH).(CH_2)_7.CO_2H$ (*S. 635*). *B.* Aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Elaïdinsäure (Chloroxystearinsäure) durch Behandlung mit Kali oder Silberoxyd; aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Oelsäure (Chloroxystearinsäure) durch Einwirkung von Silberoxyd oder durch folgeweise Behandlung mit Silberacetat und Verseifung; die Chloroxystearinsäure aus Elaïdinsäure giebt im letzteren Falle daneben die niedrig schmelzende Dioxystearinsäure (s. Nr. 2). Aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Isoölsäure durch Behandlung mit Kali (Albitzky, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068). — Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol. — Wird durch alkalische Permanganatlösung zu Pelargonsäure, Azelaïnsäure, Oxalsäure und Essigsäure oxydirt (Edmed, *Soc.* **73**, 630). Bildet mit Dioxypalmitinsäure eine in heissem Wasser lösliche Molekularverbindung (Ljubarski, *Ж.* **30**, 45; *C.* **1898** II, 273). — Dioxystearinsäure kann durch Krystallisation des Strychninsalzes in d- und l-Dioxystearinsäure zerlegt werden. Das Salz der l-Säure ist in Alkohol viel weniger löslich, als das der d-Säure (Freundler, *Bl.* [3] **13**, 1053). — $Ca(C_{18}H_{35}O_4)_2.3H_2O$ (E.).

*S. 635, Z. 5 v. u. statt: „J. pr. [2] **34**" lies: „J. pr. [2] **33**".*

Glycidsäure der Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ = $CH_3.(CH_2)_7.C.H$ / $|>O$ / $H.C.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Elaïdinsäure oder auf Isoölsäure durch Behandlung mit $Ba(OH)_2$ (Albitzky, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1069). — Schmelzpunkt: 57—60°. Geht bei der Behandlung mit KOH oder verdünnter Schwefelsäure in die hochschmelzende Dioxystearinsäure (Schmelzp.: 136,5°) über.

Molekular-Verbindung von Dioxystearinsäure und Dioxypalmitinsäure. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Oel- und Hypogäasäure mit $KMnO_4$ (LJUBARSKY, *J. pr.* [2] **57**, 19). — Schmelzp.: 124—125°. Erstarrungspunkt: 120°. In heissem Wasser etwas löslich. Lässt sich durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol nicht trennen.

2) ****Dioxystearinsäure (aus Elaïdinsäure), Oktodekandiol(9,10)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_7.CH(OH).CH(OH).(CH_2)_7.CO_2H$ (*S. 636*). *B.* Aus Oelsäure durch folgeweise Anlagerung von ClOH und directe Einwirkung von KOH auf die entstandene Chloroxystearinsäure oder Ueberführung der letzteren durch $Ba(OH)_2$ in eine nicht zu isolirende Glycidsäure und Aufspaltung derselben mit Kali oder Schwefelsäure (ALBITZKY, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068). — Schmelzp.: 99°. Leichter löslich in Alkohol, als die stereoisomere Säure (Nr. 1). Wird durch alkalische Permanganatlösung leichter als die stereoisomere Säure zu Pelargonsäure, Azelaïnsäure und Oxalsäure oxydirt (EDMED, *Soc.* **73**, 630).

*S. 636, Z. 17 v. o. statt: „J. pr. [2] **34**" lies: „J. pr. [2] **33**".*

4) ***Dioxystearinsäure (aus Ricinusöl).*** *V.* In kleiner Menge im Ricinusöl (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 238). Abscheidung aus Ricinusöl: MEYER, *Ar.* **235**, 185. — Schmelzp.: 141—143°. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol, wenig in kaltem Alkohol. Kann durch Reduction mit HJ in Stearinsäure übergeführt werden. — Na.Ā (bei 120°). Feine Nadeln.

Methylester. Schmelzp.: 106—108°. — **Aethylester.** Schmelzp.: 104—106° (J.).

11. * Säuren $C_{22}H_{44}O_4$ (*S. 636*).

1) ****Dioxybehensäure*** (*S. 636*). *B.* Das Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Brassidinsäure wird mit KOH behandelt (ALBITZKY, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068).

2) ****Isodioxybehensäure*** (*S. 636*). *B.* Beim Behandeln von Brassidinsäure mit $KMnO_4$-Lösung bei 80° ({GRÜSSNER, HAZURA, *M.* **10**, 196}; SHUKOWSKY, *Ж.* **24**, 501; *J. pr.* [2] **50**, 70). Das Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Erucasäure wird mit KOH behandelt (ALBITZKY, *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068). — Na.Ā (bei 100°) (Nadeln) (SH.). — Ag.Ā. Niederschlag (SH.).

3) ***β-Dioxybehensäure.*** *B.* Durch Oxydation einer Lösung von 40 g Isoerucasäure und 40 g KOH in 2 L. Wasser mit 40 g $KMnO_4$, gelöst in Wasser (ALEXANDROW, SAYTZEW, *Ж.* **24**, 490; SAYTZEW, *J. pr.* [2] **50**, 66). — Schmelzp.: 66—88°. — $Na.C_{22}H_{43}O_4$ (bei 100°). — Ag.Ā.

12. Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$.

V. An Alkohole gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **28**, 3133; *B.* **29**, 1474). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Aether und in warmem Benzol. Schmelzp.: 104—105°, dabei in das Anhydrid übergehend. Dies entsteht auch schon beim Kochen mit säurehaltigem Wasser.

Anhydrid $C_{30}H_{58}O_3$. Schmelzp.: 86° (D., L.). Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

B. * Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 636—691*).

Bildungen: 11) *{Durch Elektrolyse der Kaliumsalze der Monoäthylester entstehen aus den niederen Gliedern der Säurereihe $C_nH_{2n-2}O_4$ die höheren Homologen (BROWN, WALKER, *A.* **261**, 110}; **274**, 41). Daneben entstehen Ester der einbasischen ungesättigten Säuren:

$$(CH_3)_2C<{COOK \atop CO.OC_2H_5} + O = CH_2:C(CH_3).CO_2.C_2H_5 + CO_2 + KOH.$$

12) Pimelinsäure, resp. alkylirte Pimelinsäuren entstehen beim Behandeln der o-Phenolcarbonsäuren oder besser von deren Dibromderivaten mit Natrium und Fuselöl:

$$CH_3.C_6HBr_2(OH).CO_2H + 8H + H_2O = CH_3.C_5H_9(CO_2H)_2 + 2HBr$$

(EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 257; EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 173).

13) Die Ester der Ketonsäuren $CO_2H.CO.CHR.CO_2H$ zerfallen bei der Destillation in CO und Malonsäureester $CHR(CO_2.C_2H_5)_2$ (WISLICENUS, *B.* **27**, 794; **28**, 812), z. B.:

$$(C_2H_5O)OC.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CO + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2.$$

Bei der *Destillation der Calciumsalze* der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ entstehen bei gewissen Stellungen der Carboxylgruppen ringförmige Ketone, z. B.

$$[CH_2]_5<{CO_2 \atop CO_2}>Ca = CaCO_3 + CH_2<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CO$$

(vgl.: WISLICENUS, *A.* **275**, 309; DERLON, *B.* **31**, 1957).

Bernsteinsäure und ihre Homologen gehen bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ihre Sodalösung nach ODDO, MANUELLI (*G.* **26** II, 477) in ihre *Anhydride* über; die Anhydridbildung erfolgt um so leichter, je mehr Alkylgruppen vorhanden sind. Glutarsäure ist nach diesem Verfahren nicht in das Anhydrid überzuführen, wohl aber geben alkylirte Glutarsäuren bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Sodalösung leicht Anhydride (AUWERS, *B.* **31**, 2113).

Die Anhydride der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ werden in ätherischer Lösung von Natriumamalgam und Salzsäure zu Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ reducirt (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1192).

Bei der *Esterificirung* der unsymmetrischen Dicarbonsäuren mit Alkoholen und Salzsäure tritt das Alkyl leichter in die an einem tertiären C-Atom haftende CO_2H-Gruppe ein, als in die mit einem quaternären C-Atom verbundene (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 2653).

Schmelzpunkte der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$: MASSOL, *Bl.* [3] **21**, 578.

Schmelzpunkte der Ester von Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$: v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 228.

Einfluss der Stellung der beiden CO_2H-Gruppen auf die *Neutralisationswärme* der normalen zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe: MASSOL, *Bl.* [3] **17**, 747.

Elektrische Leitfähigkeit der zweibasischen Säuren: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 448.

Flüchtigkeit der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ mit Wasserdämpfen: AUWERS, *A.* **292**, 159).

Zur *Identificirung* der aliphatischen Dicarbonsäuren sind ihre aromatisch substituirten Amidsäuren $CO_2H.X.CO.NH.R$ sehr geeignet, welche aus den Anhydriden durch Vermischen der Benzol-Lösung mit der betreffenden aromatischen Base entstehen und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Imide $X<^{CO}_{CO}>N.R$ übergehen (AUWERS, *A.* **285**, 219; **292**, 173 ff.; **298**, 151; **309**, 316).

I. *Oxalsäure, Aethandisäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.CO_2H + 2H_2O$ (*S. 638—640*). *B.* Durch Vergährung von Zucker mit dem Aspergillus niger (WEHMER, *C.* **1897** I, 768). — Reine, für Titerzwecke geeignete Oxalsäure erhält man aus roher Säure durch Extraction mit Aether im SOXHLET-Apparat und darauffolgende einmalige Krystallisation aus Wasser (RIECHELMANN, *C.* **1897** I, 539). — Bei der *Darst.* aus Holzspähnen und Alkali soll nach CAPITAINE und v. HERTLING (D.R.P. 84230; *B.* **28** Ref., 1080) zur Mässigung der Reaction ein Zusatz von Kohlenwasserstoffen gegeben werden.

100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 3,3, bei 15°: 7,0, bei 20°: 8,6, bei 35°: 15,4, bei 50°: 25,4 und bei 65°: 37,1 Thle. Oxalsäure (LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 999). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. — Elektrolyse: PETERSEN, *C.* **1897** II, 519. — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 298. — Wird von elektrolytischem Wasserstoff zu Glykolsäure reducirt (AVERY, DALES, *B.* **32**, 2236). — Haltbarkeit von Oxalsäurelösungen: JORISSEN, *C.* **1898** II, 1084; *Z. Ang.* **1899**, 521; vgl. dazu auch SULC, *Ph. Ch.* **28**, 719. — Eine Mischung gleicher Volume gesättigter Oxalsäurelösung, 25%iger Salzsäure und 25%iger Salpetersäure giebt beim Erwärmen für sich keine Gas-Entwickelung, nach Zusatz einer Spur Mangansalzlösung aber regelmässige Entwickelung von CO_2 und N (VILLIERS, *C. r.* **124**, 1349). — Verhalten im Thierkörper: MARFORI, *C.* **1897** I, 1238.

*Wasserfreie Oxalsäure (*S. 640*). {Wird in rhombischen .... erhalten (LESCOEUR, *A. ch.* [6] **19**, 58}; FISCHER, *B.* **27** Ref., 80).

Salze (*S. 640—646*): Absorptionsspectra der Chromoxalate: LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 305. — Aequivalente Leitfähigkeit der complexen Oxalate: ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **21**, 17.

*$(NH_4)_2.C_2O_4 + H_2O$. Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 193,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — Saures Hydrazinoxalat $N_2H_4.H_2C_2O_4$. In Wasser sehr wenig löslich. Nadeln (SSABANEJEW, *Ж.* **31**, 378; *C.* **1899** II, 32).

S. 641, Z. 25—24 v. u.: Die Angabe von Merz und Weith bezieht sich nicht auf KHC_2H_4, sondern auf $K_2C_2O_4$.

Berylliumsalze (*S. 641*): ROSENHEIM, WOYE, *Z. a. Ch.* **15**, 286. $Be.C_2O_4 + 3H_2O$. — $2Be.C_2O_4.H_2C_2O_4 + 5H_2O$. — $Be.C_2O_4 + (NH_4)_2.C_2O_4 + Be(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Be.C_2O_4 + Na_2.C_2O_4 + H_2O$. — $Be.C_2O_4 + Na_2.C_2O_4 + Be(OH)_2 + 4H_2O$.

Baryumoxalat (*S. 642*): *$Ba.C_2O_4$. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (MULDER, *R.* **14**, 288).

Aluminiumoxalate (*S. 642*): $3(NH_4)_2.C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **11**, 182). — $OH.Al(C_2O_4.NH_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (R., C.). — $C_2O_4.Al.C_2O_4.NH_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (R., C.; R., *Z. a. Ch.* **21**, 1). — $3Na_2.C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 9\frac{1}{2}H_2O$ (R., C.). — $OH.Al_2(C_2O_4.Na)_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (R., C.). — $OH.Al.(C_2O_4.Na)_2 + 2\frac{1}{2}$ bis $3H_2O$ (R., C.). — $C_2O_4.Al.C_2O_4.Na + 5\frac{1}{4}H_2O$ (R., C.). — $3K_2.C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 5H_2O$ (R., C.). Elek-

trische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* **11**, 239. — $3K_2.C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$. Monokline Säulen (KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* **4**, 134). — $OH.Al_2(C_2O_4.K)_5 + 7^1/_2H_2O$ (R., C.). — $OH.Al.(C_2O_4.K)_2 + H_2O$ (R., C.). — $C_2O_4.Al.C_2O_4.K + 3^3/_4H_2O$ (R., C.). — $KNa_2Al(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. Reguläre Krystalle (K., P.). — $NH_4SrAl(C_2O_4)_3 + 5H_2O$ (R.). — $3Ba.C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$. Seideglänzende Nadeln (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **11**, 180). — $NH_4BaAl(C_2O_4)_3 + 2H_2O$. Durch Umsetzung von $Al(C_2O_4NH_4)_3$ mit $BaCl_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich. (R.).

Titanoxalate (S. *642*): $2C_2H_2O_4 + TiO_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol (PÉCHARD, *Bl.* [3] **11**, 30). — $2C_2HKO_4 + TiO_2 + H_2O$. Trikline (DUFET, *Z. Kr.* **27**, 633) Krystalle, erhalten durch Auflösen von Titansäure in C_2HKO_4 (P.). Giebt mit $BaCl_2$ einen krystallinischen Niederschlag von $2C_2H_2O_4.BaO.TiO_2$.

Zirkonoxalate (*S. 642*): $Zr(C_2O_4)_2.2Zr(OH)_4$. Beim Versetzen von Zirkonchlorid mit einer conc. Oxalsäurelösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag $Zr(C_2O_4)_2.2Zr(OH)_4$. Das Filtrat davon scheidet beim Stehen das Salz $2Zr(C_2O_4)_2 + 3Zr(OH)_4$ ab (VENABLE, BASKERVILLE, *Am. Soc.* **19**, 13). — $Zr(C_2O_4)_2.C_2H_2O_4 + 8H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (V., B.). — $Zr(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2.C_2O_4$ (V., B.). — $Zr(C_2O_4)_2 + 3Na_2.C_2O_4 + C_2H_2O_4 + 5H_2O$. Kleine Prismen (V., B.). — $2Zr(C_2O_4)_2 + 2K_2C_2O_4 + C_2H_2O_4 + 8H_2O$ (V., B.).

Thoriumoxalate (*S. 643*): BRAUNER, *Soc.* **73**, 951. — $2Th(C_2O_4)_2.H_2C_2O_4 + 9H_2O$. — $Th(C_2O_4)_2.2(NH_4)_2.C_2O_4 + 4H_2O$. — $Th(C_2O_4)_2.2(NH_4)_2.C_2O_4 + 7H_2O$. — $2Th(C_2O_4)_2.(NH_4)_2.C_2O_4 + 7H_2O$.

Zinnoxalate (*S. 642*): $2C_2HKO_4 + SnO_2 + 5H_2O$. Monokline Krystalle (PÉCHARD, *Bl.* [3] **11**, 30). — $3K_2O.2SnO_2.7C_2O_3.5H_2O$. Weisse, monokline Krystalle, in Wasser klar löslich (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **20**, 308). — $2BaO.SnO_2.4C_2O_3.8H_2O$. Fast unlöslich. Weisse Nadeln (R.).

Vanadinoxalate: $3(NH_4)_2.C_2O_4 + C_2H_2O_4 + Vd_2O_5 + 3H_2O$. Grosse, gelbe Prismen, erhalten durch Sättigen einer heissen wässerigen Lösung von oxalsaurem Ammoniak mit Vanadinsäurehydrat oder Vd_2O_5 (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **4**, 368; vgl. DITTE, *C. r.* **102**, 1019). Entsteht auch durch Digeriren von 1 Mol.-Gew. vanadinsaurem Ammoniak NH_4VdO_3 mit 2 Mol.-Gew. $NH_4.HC_2O_4$. — $(NH_4)_3Vd(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Grüne, monokline, tafelförmige Krystalle (PICCINI, BRIZZI, *Z. a. Ch.* **19**, 400). — $3Na_2.C_2O_4 + C_2H_2O_4 + Vd_2O_5 + 5H_2O$ (R.). — $3K_2.C_2O_4 + C_2H_2O_4 + Vd_2O_5 + 3H_2O$ (R.). Elektrische Leitfähigkeit: ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **11**, 236). — $K_3Vd(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Aehnlich dem analogen NH_4-Salz (P., BR.). — $Vd_2O_5(C_2O_4)_4Ba_3 + 15H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **21**, 17).

Antimonoxalate (*S. 643*): ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **20**, 290. — Basisches oxalsaures Antimonoxyd $Sb_2O_3.2C_2O_3.1^1/_2H_2O$. Schneeweisse, mikroskopische Nadeln; zersetzt sich auf Zusatz verdünnter Alkalien oder durch Kochen mit Wasser. — $2Sb_2O_3.5C_2O_3.7H_2O$. — $(NH_4)_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.12H_2O$. — $2(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.6H_2O$. — $3(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.3H_2O$. Nadeln. — $4(NH_4)_2O.Sb_2O_3.8C_2O_3.11H_2O$. — $2Na_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.5H_2O$. Monokline Prismen. — $3Na_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.10H_2O$. Rhombische Krystalle. — $K_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.2H_2O$. — $3K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.8H_2O$. Sternförmig gruppirte Nadeln. — $5K_2O.Sb_2O_3.10C_2O_3.12H_2O$. — $5K_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3.28H_2O$ oder $7H_2O$. Monokline Prismen.

Wismuthoxalate (*S. 643*): ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **20**, 305. — $^*Bi_2O_3.3C_2O_3.7^1/_2H_2O$. Schneeweisser, krystallinischer Niederschlag. — $3(NH_4)_2O.Bi_2O_3.6C_2O_3.10H_2O$. — $K_2O.Bi_2O_3.4C_2O_3.10H_2O$.

Chromoxalate (*S. 643*): $Cr_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$. Zerfliessliche, fast schwarze Krystalle (LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 312). — $^*Cr(NH_4)_3.(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **11**, 204). — $^*CrNa_3.(C_2O_4)_3 + 4^1/_2H_2O$ (R., C.). — $^*CrK_3.(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (R., C.). — $^*CrK(C_2O_4)_2 + 6H_2O$ (R., C.). — $^*K_2Cr(OH)(C_2O_4)_2$. Hält $^1/_2—1^1/_2H_2O$ (R., C.). — $(NH_4)_3K_3Cr_2(C_2O_4)_6 + 5H_2O$. Leicht löslich in Wasser (LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 310). — $^*Na_2KCr(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. Tetraëder (KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* **4**, 135). — $Cr(C_2O_4)_3SrNH_4 + 5H_2O$. Blaugrüne Nadeln (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **21**, 8). — $Cr(C_2O_4)_3SrK + 4H_2O$. Blaue, wohlausgebildete Nadeln (R.). — $[Cr(C_2O_4)_3]_2Ba_3 + 14H_2O$. *B.* Durch Umsetzung von $Cr(C_2O_4.NH_4)_3$ mit $BaCl_2$ (R.). — $Cr(C_2O_4)_3BaK + 2H_2O$. Blaugrüne Nadeln (R.). — $Cr(C_2O_4)_3Cd.NH_4 + 10H_2O$. Tiefblaue, prismatische Krystalle (R.).

Molybdänoxalate (*S. 643*): $C_2O_4.MoO_2 + 3H_2O = C_2O_4.Mo(OH)_2 + 2H_2O$. Wird durch Sättigen von Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure in Krystallen erhalten (PÉCHARD, *C. r.* **108**, 1052; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **4**, 362). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihrer Salze: R., *Z. a. Ch.* **11**, 228. — $NH_4.C_2O_4.MoO_2.ONH_4 + H_2O$. Weisse Nadeln, erhalten durch Sättigen von $(NH_4)_2.C_2O_4$ mit Molybdänsäure (R.). — $C_2O_4(MoO_2.ONH_4)_2$. Sehr schwer lösliche Krusten (R.). — $NH_4.C_2O_4.MoO_2.OH + H_2O$ (R.). Durch Sättigen von $NH_4.HC_2O_4$ mit Molybdänsäure. Prismen, schwer löslich. — $C_2O_4.MoO(ONa)_2 + 3H_2O$.

Leicht löslich. Nadeln (R., *Z. a. Ch.* **21**, 16). — $C_2O_4(MoO_2.ONa)_2 + 6H_2O$. Mikroskopische Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **21**, 17). — $NH_4.C_2O_4.MoO_2.ONa + 2H_2O$. Glänzende Prismen (R.). — $K.C_2O_4.MoO_2.OK + H_2O$. Kleine, glänzende Prismen, erhalten durch Kochen von K_2MoO_4 (1 Mol.-Gew.) mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure (R.). — $C_2O_4(MoO_2.OK)_2$. Sehr schwer lösliche Krusten (R.). — $K.C_2O_4.MoO_3H + H_2O = C_2O_4.MoO(OH, OK) + H_2O$. — $(MoO_3.C_2O_4)Ba + 3^1/_2H_2O$ (R., *Z. a. Ch.* **21**, 16).

Wolframoxalate: Rosenheim, *Z. a. Ch.* **4**, 360. $Na.C_2O_4.WoO_2.ONa + 3H_2O$. — $K.C_2O_4.WoO_3K + H_2O$. *Darst.* Die Schmelze aus K_2CO_3 und 2 Mol.-Gew. WoO_3 wird mit 1 Mol.-Gew. KHC_2O_4 (gelöst in Wasser) gekocht (R.). Mikroskopische Tafeln. Aeusserst schwer löslich in Wasser.

Uranyloxalate (*S. 643—644*): Rosenheim, *Z. a. Ch.* **20**, 284. Basisches Uranyloxalat $2UO_3.C_2O_3.7H_2O$. Mikrokrystallinisches, gelbes, fast unlösliches Pulver. — $(NH_4)_2O.UO_3.2C_2O_3.2H_2O$. Gelbe, monokline Krystalle. — $Li_2O.UO_3.2C_2O_3.4^1/_2H_2O$. Gelbe, monokline Krystalle. — $Na_2O.UO_3.2C_2O_3.4H_2O$. Gelbe, ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $*K_2O.UO_3.2C_2O_3.3^1/_2H_2O$. Hellgelbe Krystalle. — $K_2O.2UO_3.3C_2O_3.4H_2O$. Gelbe, monokline Krystalle. — $Cs_2O\,2UO_3.3C_2O_3$. Gelbgrüne, monokline Tafeln, fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser. — $BaO.UO_3.2C_2O_3.10H_2O$. Weissgelbe Nadeln.

Eisenoxalate (*S. 644*): $*KFe(C_2O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$ (Rosenheim, Cohn, *Z. a. Ch.* **11**, 218). — $K_2NaFe(C_2O_4)_3$. Grüne Oktaëder (Kehrmann, Pickersgill, *Z. a. Ch.* **4**, 133). — $Fe(C_2O_4)_3SrNH_4 + 6H_2O$. Gelbgrüne Nadeln (R., *Z. a. Ch.* **21**, 12). — $[Fe(C_2O_4)_3]_2Ba_3 + 22H_2O$. *B.* Durch Umsetzung von $Fe(C_2O_4.NH_4)_3$ mit $BaCl_2$. Grüngelbe Nadeln (R.). — $K(FeO_2:Mo_2O_5).C_2O_4 + 5H_2O$ (R., C.).

Kobaltoxalate (*S. 644*): $Co(NH_4)_3.(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (Marshall, *Soc.* **59**, 769). 100 Thle. Wasser lösen bei 20,8° 170 Thle (Sörensen, *Z. a. Ch.* **11**, 5). — $*Co.K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,8° 37,3 Thle. (Sörensen). — $Co.KNa_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. Schwarzgrüne Tetraëder (Kehrmann, Pickersgill). — $3Ba.C_2O_4 + Co_2(C_2O_4)_3 + 12H_2O$. Feine, grüne Nädelchen (K., P.).

Dinitrodiamminkobaltoxalate: $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.NH_4 + H_2O$. *B.* Man vermischt die 50° warme Lösung von 20 g Ammonium-Diamminkobaltnitrit in 100 ccm Wasser und 10 g Oxalsäure in 50 ccm Wasser (Jörgensen, *Z. a. Ch.* **11**, 440). Braune Kryställchen. Löslich in 30 Thln. kaltem Wasser. Unzersetzt löslich in kalter verdünnter HCl. — $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.Na + 2H_2O$. Braune, glänzende Prismen (Jörgensen). — $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.K + H_2O$. Brauner, krystallinischer Niederschlag (J.). — $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_3.Mg.NH_4 + 6H_2O$. (J.). — $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_2.Ba + 3H_2O$ (J.). — $3C_2O_4.Co_3.(NO_2)_6(NH_3)_6.Co(NH_4) + 9H_2O$. Braunes Krystallpulver, erhalten durch Erhitzen von 5 g Ammonium-Diamminkobaltnitrit mit 25 ccm Wasser und 25 ccm gesättigter Oxalsäurelösung (J., *Z. a. Ch.* **11**, 435). Löslich in 280 Thln. kaltem Wasser. Verliert, über H_2SO_4, $3H_2O$. — Liefert mit $AgNO_3$ den Niederschlag $3C_2O_4.Co_3.(NO_2)_6.(NH_3)_6.CoAg + 9H_2O$. — Luteokobaltsalz $3C_2O_4.Co_3.(NO_2)_6.(NH_3)_6.Co.(NH_3)_6 + 6H_2O$. — $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2]_2C_2O_4$. *Darst.* Man löst 4 g Ammonium-Dinitrodiamminkobaltoxalat in 25 ccm conc. kalter HNO_3 und giesst nach 1 Stunde in 50 ccm kaltes Wasser (Jörgensen, *Z. a. Ch.* **11**, 451). Rothbrauner, krystallinischer Niederschlag.

$C_2O_4.Co.3NH_3.Cl + {}^1/_2H_2O$. Indigoblaue Täfelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser (Jörgensen, *Z. a. Ch.* **11**, 434).

Tetramminoxalopurpureokobaltsalze: Jörgensen, *Z. a. Ch.* **11**, 429. — $C_2O_4.Co.4NH_3.Cl$. *Darst.* Man erwärmt 10 g Aquotetrammin-Chlorpurpureokobaltchlorid mit 10 g Oxalsäure und 100 ccm Wasser. Carmoisinrothe Tafeln. Löslich in etwa 140 Thln. kaltem Wasser. — $(C_2O_4.Co.4NH_3.Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Rothes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — $(C_2O_4.Co.4NH_3)_2.PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag. — $C_2O_4.Co.4NH_3.Br$. — $C_2O_4.Co.(NH_3)_4NO_2 + H_2O$. Krystallpulver (J., *Z. a. Ch.* **7**, 299). — $(C_2O_4.Co.4NH_3)_2.SO_4 + 2H_2O$. Rothes krystallinisches Pulver. — $(C_2O_4.Co.4NH_3)_2.C_2O_4$. Rothvioletter, glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Pentamminoxalopurpureokobaltsalze: Jörgensen, *Z. a. Ch.* **11**, 418. — $C_2O_4.(Co.5NH_3).Cl.HCl$. *Darst.* Man erhitzt 1 g Roseokobaltiakoxalat mit 0,4 g Oxalsäure und 25 ccm H_2O, setzt nach dem Erkalten 10 ccm conc. HCl und dann allmählich 50 ccm Weingeist (von 95%) hinzu. Gelbrothe, mikroskopische Prismen. — $(C_2O_4.Co.5NH_3.Cl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Röthlich chamoisfarbener, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $C_2O_4.(Co.5NH_3.H_2O.Cl)_2 + 6H_2O$. Niederschlag, aus rothgelben Nadeln bestehend. Verliert bei 80° 4 Mol. H_2O und bei 100° $8H_2O$. — $C_2O_4(Co.5NH_3)Br.HBr$. Scharlachrother, krystallinischer Niederschlag. Liefert mit NH_3 das Salz $C_2O_4.(Co.5NH_3)Br + 1^1/_2H_2O$ (rosenrother, krystallinischer Niederschlag). — $C_2O_4(Co.5NH_3)J.HJ$. Gelbrother, glänzender, krystallinischer Niederschlag. — $C_2O_4(Co.5NH_3)J + 1^1/_2H_2O$. Rother Niederschlag. — $C_2O_4(Co.5NH_3)NO_3.HNO_3$. Rosenrother Niederschlag, aus feinen

Nadeln bestehend. — $C_2O_4(Co.5NH_3).HSO_4 + H_2O$. *Darst.* Man löst 1 g Roseokobaltiakoxalat und 0,4 g Oxalsäure in 5 ccm siedendem Wasser, giebt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und versetzt allmählich mit 55 ccm Alkohol von 95%. Ziegelrothe Blätter (GIBBS, GENTH). — $(C_2O_4.Co.5NH_3)_2SO_4 + 3H_2O$. Rosenrother, krystallinischer Niederschlag. — $(C_2O_4.Co.5NH_3)_2.C_2O_4$. Rother Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Aquopentamminkobaltoxalat $(C_2O_4)_3(Co.5NH_3.OH_2)_2.4H_2O$. *Darst.*: JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **17**, 460. — $(C_2O_4.Co.5NH_3)_2.C_2O_4 + 4C_2H_2O_4$. Rothe Tafeln.

Palladooxalsäure: $C_4H_2O_8Pd = Pd(CO_2.CO_2H)_2$. *B.* Das K Salz entsteht beim Versetzen einer wässerigen conc. Lösung von 1 Mol.-Gew. K_2PdCl_4 mit 2 Mol.-Gew. neutralem Kalium-Oxalat oder beim Zusatz von Oxalsäure zu einer Lösung von Kaliumpalladonitrit. Das K Salz wird in das Ag-Salz verwandelt. Dieses giebt bei Einwirkung von HCl die in conc. wässeriger Lösung beständige Säure (VÈZES, *Bl.* [3] **21**, 172). — $Pd(CO_2.CO_2)_2K_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Verliert beim Erhitzen auf 80° Krystallwasser und etwas CO_2 und CO.

*Platosoxalsäure $C_4H_2O_8Pt + 2H_2O = Pt(O.C_2O_2.OH)_2 + 2H_2O$ (*S. 645*). {Durch Auflösen . . . . }. Die beiden Salze sind nicht isomer (WERNER, *Z. a. Ch.* **12**, 50). Kocht man das rothe Natriumsalz mit wenig Natronlauge, so wird es zu dem gelben Salze reducirt. Umgekehrt entsteht das rothe Salz, wenn man das gelbe Salz mit etwas Chlorwasser behandelt. Die rothen Salze sind Additionsproducte von platoso und platinoxalsauren Salzen. — *$K_2.C_4PtO_8 + 2H_2O$. *B.* Aus Kaliumchloroplatinit und aus Kaliumchloroplatinat s. VÈZES, *Bl.* [3] **19**, 875. — $K_5H(C_4O_8Pt)_3 + 6H_2O$. Kupferfarbene Nädelchen (SÖDERBAUM, *Z. a. Ch.* **6**, 47).

Kaliumplatooxalonitrit $Pt(CO_2.CO_2)(NO_2)_2.K_2 + H_2O$. Entsteht bei Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumplatonitrit und beim Mischen von Lösungen des Platonitrits und des Platooxalats (VÈZES, *C. r.* **125**, 525; *Bl.* [3] **21**, 143, 481). Hellgelbe, monokline (GOGUEL) Prismen. Unlöslich in Alkohol, löslich in 7 Thln. siedendem Wasser und in 60 Thln. kaltem Wasser. Zerfällt bei 240° unter lebhafter Reaction in Pt, CO_2 und KNO_2.

*Kupferoxalat (*S. 646*). Zeigt — bei 110° getrocknet — die Zusammensetzung $6CuC_2O_4 + H_2O$ (BORNEMANN, *Ch. Z.* **23**, 565).

***Dimethylester** $C_4H_6O_4 = C_2O_4(CH_3)_2$ (*S. 646*). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung im Mittel 52,87 (AMPOLA, RIMATORI, *C.* **1897** I, 315). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 275. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310.

***Monoäthylester, Aethyloxalsäure** $C_4H_6O_4 = OH.C_2O_2.OC_2H_5$ (*S. 646*). Liefert bei der Destillation im Vacuum mit Aethylenglykol Oxalsäureäthylenester.

***Diäthylester, Oxaläther** $C_6H_{10}O_4 = C_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 647*). *Darst.* Man leitet Alkoholdampf (aus 2 Thln. Alkohol) in ein auf 100° erhitztes Gemisch aus 3 Thln. wasserfreier Oxalsäure und 2 Thln. absolutem Alkohol und destillirt das Gemisch (STEYRER, SENG, *M.* **17**, 614). Man schüttelt die bei 130—180° siedende Fraction mit wenig Wasser, trocknet mit $CaCl_2$ und destillirt nochmals. — Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: —41° (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 338; v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157; **22**, 232). Kp: 185,19°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. Ch.* [7] **13**, 289. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 40, 56. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 275. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. — Zerfällt beim Durchleiten durch ein bis zur beginnenden Rothgluth erhitztes Rohr in CO_2, C_2H_4, Ameisensäure und Ameisensäureester, ohne dass nebenbei CO entsteht (GRASSI, *G.* **27** I, 33). Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 250° entsteht dagegen auch Kohlenoxyd (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2921). — Mit Natriumamalgam und feuchtem Aether entsteht ein Natriumsalz, das mit verdünnter Schwefelsäure in CO_2, Alkohol und Oxalester zerfällt (ST., S., *M.* **17**, 615). Mit Natriumamalgam und trockenem Aether entstehen Desoxaläther (s. Hptw. Bd. I, S. 857 u. Spl. dazu), Oxalsäure, Traubensäure und Kohlensäureester. Giebt mit Glycocoll und Alkali geschüttelt Oxalyldiglycocoll (Oxamiddiessigsäure) (KERP, UNGER, *B.* **30**, 579). — In Gegenwart von Natriumäthylat verbindesich Oxaläther mit o- oder p-Nitroderivaten der Homologen des Benzols zu Ketonsäuretestern: $C_2O_2(OC_2H_5)_2 + C_6H_4(NO_2).CH_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH$ (REISSERT, *B.* **30**, 1032). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin entsteht o-Phenylenoxamid, mit m- oder p-Phenylendiamin m- resp. p-Phenylendioxamidsäureäthylester. Mit o-Aminophenol entsteht o-Dioxydiphenyloxamid.

***Diisoamylester** $C_{12}H_{22}O_4 = C_2O_4(C_5H_{11})_2$ (*S. 648*). *B.* Man erhitzt wasserfreie Oxalsäure 6 Stunden lang mit Isoamylalkohol auf 100° und fractionirt (TINGLE, *Am.* **20**, 337).

Di-l-Amylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_2O_4(C_5H_{11})_2$. Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Dimyricylester $C_{62}H_{122}O_4 = C_2O_4(C_{30}H_{61})_2$. Schmelzp.: 91° (GASCARD, Privatmitth.).

Aethylenester $C_4H_4O_4 = C_2O_4.C_2H_4$. *B.* Beim Destilliren im Vacuum von 11,6 g Oxalsäuremonoäthylester mit 6,2 g Aethylenglykol (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2947). — Mikroskopische Körner. Schmelzp.: 142—143°. Kp_9: 197°. Destillirt nicht unzersetzt an der Luft. Wenig löslich in Benzol, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn.

Oxalylglykolsäure $C_6H_6O_8 = [.CO.O.CH_2.CO_2H]_2$. Diäthylester $C_{10}H_{14}O_8 = C_6H_4O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 3,15 g wasserfreier Oxalsäure in 8 g Diazoessigester (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 360). Man versetzt schliesslich noch mit 2,4 g Diazoessigester und erwärmt bis zur Lösung. — Nadeln (aus Alkohol und Aether). Schmelzp.: 58°. Wenig löslich in kaltem Aether. Zerfällt mit Hydrazinhydrat in Oxalylhydrazid und Glykolhydrazid.

2. * Säuren $C_3H_4O_4$ (*S. 648—653*).

1) * ***Malonsäure, Propandisäure*** $CH_2(CO_2H)_2$ (*S. 648—650*). *B.* Bei der Oxydation von Quercit mit $KMnO_4$ (KILIANI, SCHÄFER, *B.* **29**, 1763). Durch Einwirkung von wässerigen Alkalien auf Acetontricarbonester (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1284). — 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 61,1, bei 20°: 73,5, bei 50°: 92,6 und bei 65°: 102,3 Thle. Malonsäure (LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 999). Bei 15° enthalten 100 Thle. der ätherischen Lösung 8 Thle. Malonsäure (KLOBBIE, *Ph. Ch.* **24**, 626). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Neutralisationswärme mit Natronlauge und Kalilauge: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 184. Elektrisches Leitvermögen: KORTRIGHT, *Am.* **18**, 369. Die gesättigte wässerige Lösung der Säure spaltet über 66° CO_2 ab unter Bildung von Essigsäure (L.). Bei der Elektrolyse entsteht in geringer Menge Aethylen (PETERSEN, *C.* **1897** II, 519). Beim Erhitzen mit Jodsäure entstehen Dijodessigsäure und Trijodessigsäure. Beim Kochen von Malonsäure mit Aceton und Essigsäureanhydrid entsteht β-Dimethylacrylsäure. Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure in Eisessig entsteht Itaconsäure, wahrscheinlich auch Citramalsäure $C_5H_8O_5$ und ein Isomeres derselben (GAZZAROLLI-TURNLACKH, *M.* **20**, 467). Condensation mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine zu Säuren R.CH: $C(CO_2H)_2$ bezw. R.CH:CH.CO_2H: KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2596.

Salze: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 185. — $(NH_4)_2.C_3H_2O_4$. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 349,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — *$Na.C_3H_3O_4$. Wasserfrei (MASSOL). — *$K.C_3H_3O_4$. Hält $^1/_2 H_2O$ (M.). — *Calciumsalz: Krystallisirt oberhalb 35° mit 2 Mol. H_2O (M.). Aus Wasser von 15—35° krystallisiren nebeneinander die Salze $3Ca.C_3H_2O_4 + 12H_2O$ und $2Ca.C_3H_2O_4 + 4H_2O$. Ersteres verliert im Exsiccator 8 Mol., bei 100° noch 1 Mol., bei 180—200° den Rest des Wassers; letzteres giebt bei 130° 1 Mol. H_2O ab, das aus der Luft leicht wieder aufgenommen wird; die wasserfreien Salze lösen sich in 15—20 Thln. Wasser (SALZER, *J. pr.* [2] **57**, 501; *C.* **1899** I, 162). — $Sr.C_3H_2O_4$. Schuppen. — $Cr.K_3(C_3H_2O_4)_3 + 3H_2O$. Grünblaue Krystalle. Aeusserst löslich in Wasser (LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 321). — $UrO_2.C_3H_2O_4 + 3H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (FAY, *Am.* **18**, 281).

*Dimethylester $C_5H_8O_4 = C_3H_2O_4(CH_3)_2$ (*S. 650*). Unter —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 275; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 163. Mit 2 Mol.-Gew. $CH_3.ONa$ und Jod entsteht Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(CH_3)_4$.

*Monoäthylester $C_5H_8O_4 = OH.C_3H_2O_2.OC_2H_5$ (*S. 650*). Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 199.

*Diäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 650*). *B.* Bei langsamer Destillation an der Luft von Oxalessigsäurediäthylester (WISLICENUS, NASSAUER, *B.* **27**, 795). *Darst.* Man trägt allmählich 90 g $NaHCO_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus 100 g Chloressigsäure und 200 g Wasser, das sich in einer Porzellanschale befindet, ein. Sowie die Temperatur auf 55—60° gestiegen ist, fügt man, ohne weiter zu erhitzen, 80 g KCN hinzu. Nach beendeter Reaction engt man, unter beständigem Umrühren, ein, bis die Temperatur der Masse auf 133—135° gestiegen ist. Das erstarrte Product wird zerschlagen, in einem Kolben mit 40 ccm Alkohol übergossen und durch einen aufrecht stehenden Kühler allmählich mit einem abgekühlten Gemisch aus 160 ccm Alkohol und 160 ccm Vitriolöl versetzt. Man erhitzt weiter 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, kühlt dann unter Umschütteln ab, giesst 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt die Salze ab. Die Salze werden mit 50 ccm Aether gewaschen und mit dem Aether dann das Filtrat geschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung gewaschen, dann getrocknet und destillirt (NOYES, *Am. Soc.* **18**, 1105).

Schmelzp.: —49,8° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 276; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem

Druck: 552,5 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310.

Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* **31**, 1845. — Durch Einwirkung von Natrium auf Malonester bei 70—90° entsteht Acetontricarbonsäureester, neben Essigester, Alkohol und einem Ester $C_{18}H_{18}O_{11}$ (s. u.) vom Schmelzp.: 178° (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1273). — Beim Behandeln mit Stickoxyd und Natriumäthylat und Verseifen des Productes mit Natronlauge entsteht Oxazomalonsäure (s. S. 282). Ammoniakalisches Hydroxylamin erzeugt Malondihydroxamsäure. — Bei der Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäureester resultirt s-Aethantetracarbonsäureester (MULLIKEN, *Am.* **15**, 526). — Beim Erhitzen mit Aceton und Essigsäureanhydrid entsteht Isopropylenmalonsäureester $C_{10}H_{16}O_4$. Mit Aceton und Natriumäthylat (+ Aether) entstehen eine Säure $C_8H_{12}O_2$ und eine Säure vom Schmelzp.: 74—76°. — Malonester liefert mit Propylenbromid (+ Natriumäthylat) Methylvinaconsäureester und s-Aethantetracarbonsäureester. Bei der Einwirkung von Natriummalonsäurediäthylester auf Alkylendibromide von der Form $RR_1CBr.CH_2.CH_2.Br$ entstehen als Hauptproducte die ungesättigten Ester $RR_1C:CH.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ neben Acetylentetracarbonsäureester $[(C_2H_5.CO_2)_2CH.]_2$; letzterer Ester entsteht ausschliesslich bei der Einwirkung auf die Bromide $(CH_3)_2CBr.CH_2.Br$ und $(CH_3)_2CBr.CH(CH_3).Br$, während diese Bromide selbst in Isobutylen bezw. Trimethyläthylen übergehen (IPATJEW, *Ж.* **30**, 391; *C. r.* **1898** II, 660; *J. pr.* [2] **59**, 542). Mit Tetrachlormethan (und Natriummethylat) giebt der Dimethylester einen Ester $C_{10}H_4O_{13}(CH_3)_6$ (ZELINSKY, PORCHUNOW, *B.* **28**, 2946). Durch Einwirkung von Natriummalonester auf Acetylentetrabromid entsteht Tribromäthylen und Acetylentetracarbonsäureester (CROSSLEY, *P. Ch. S.* Nr. 201). — Natriummalonester vereinigt sich in Alkohol mit Aethylenoxyd zu Oxäthylnatriummalonester, mit Epichlorhydrin zu γ-Chlor-β-Oxypropylnatriummalonester (TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 720). — Beim Erwärmen von Dinatriummalonsäureester mit Trichloressigester und Natriumäthylat (+ Alkohol) entsteht die Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters $C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. Beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit β-Bromlävulinsäure oder mit Acetacrylsäureester entsteht Acetonylcarboxybernsteinsäureester (s. Spl. zu S. 845), mit Phenylpropiolsäureester entsteht der Ester $C_{12}H_7O_6(C_2H_5)_3$. Mit Phenylessigsäurechlorid und Aether entsteht Diphenacetylmalonsäureester, Phenacetylmalonsäureester und eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$. — Na-Malonester addirt in alkoholischer Lösung Cyan zum Na-Salz des Diimidooxalyldimalonsäureäthylesters (TRAUBE, *B.* **31**, 191). Beim Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Malonesterlösung entsteht Cyan-Imido-Isobernsteinsäureester, neben geringen Mengen des Na-Salzes $[(C_2H_5O_2C)_2C(Na).C(:NH)—]_2$ (TRAUBE, *B.* **31**, 2946). — Malonsäurediäthylester condensirt sich bei Gegenwart von NH_3 oder Aminen mit Aldehyden der Fettreihe vorwiegend zu Alkylidenbismalonestern, mit aromatischen Aldehyden zu Alkylidenmalonestern (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2585). — Natriummalonester addirt sich nur an diejenigen Derivate des Phenyläthylens $C_6H_5.CH:CH_2$, die ein Wasserstoffatom der $:CH_2$-Gruppe gegen eine carbonylhaltige Gruppe oder Cyan ausgetauscht enthalten (z. B. $C_6H_5.CH:CH.CO.OR$, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH_2$), dagegen nicht an Phenyläthylen selbst, Phenylnitroäthylen u. s. w. (VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 729). — Einwirkung auf Chinone und Indone: LIEBERMANN, *B.* **31**, 2903; **32**, 260.

*Natrium-Verbindung (*S. 651*). {Auf absolut reinen, alkohol- und wasserfreien Malonsäureester wirkt Natrium nicht ein (NEF, *A.* **266**, 113)}, vgl. dagegen CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1339. — Nach dem Ergebniss der Molekulargewichtsbestimmung (durch Siedepunktserhöhung) ist in alkoholischer Lösung die Mononatriumverbindung als solche vorhanden, während die Dinatriumverbindung in die Monoverbindung und Na-Aethylat zerfallen ist (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **32**, 1876).

Ester $C_{18}H_{18}O_{11}$. *B.* Bei der Einwirkung von Na auf Malonester bei 70—90°, neben Acetontricarbonester, Essigester und Alkohol, in sehr geringer Menge (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1281). — Hellgelbe, rechteckige Blättchen oder kurze, gekreuzte Nädelchen. Schmelzp.: 178°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braunroth.

Di-l-Amylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_5H_{11}.CO_2.CH_2.CO_2.C_5H_{11}$. Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

***Malonylchlorid** $C_3H_2O_2Cl_2 = CH_2(COCl)_2$ (*S. 651*). *B.* {....(AUGER....)}, vgl. ASHER, *B.* **30**, 1023.

***Chlormalonsäure** $C_3H_3O_4Cl = CHCl(CO_2H)_2$ (*S. 651*). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 452.

***Diäthylester** $C_7H_{11}O_4Cl = C_3HClO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 651*). *B.* α-Chlor-β-Diäthoxyacrylsäureäthylester wird mit conc. Salzsäure geschüttelt (FRITSCH, *A.* **297**, 319). — Kp_{50}: 137—139°. Kp: 218—222°. $D^{20}{}_4$: 1,1776. $n_D{}^{20}$: 1,4327. Brechungsvermögen: BRÜHL *J. pr.* [2] **50**, 140.

***Brommalonsäurediäthylester** $C_7H_{11}O_4Br = CHBr(COOC_2H_5)_2$ (*S. 652*). Geht durch Kochen mit K_2CO_3 in Benzol glatt in Dicarbintetracarbonsäureester über (BLANC, SAMSON, *B.* **32**, 860).

***Dibrommalonsäure** $C_3H_2O_4Br_2 = CBr_2(CO_2H)_2$ (*S. 652*). Lösungs- und Neutralisations-Wärme: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 200.

***Diäthylester** $C_7H_{10}O_4Br_2 = C_3Br_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 652*). Einwirkung von Natriumäthylat: CURTISS, *Am.* **19**, 691; BISCHOFF, *B.* **30**, 490.

***Isonitrosomalonsäure, Oxomalonsäure-Oxim** $C_3H_3O_5N = HON:C(CO_2H)_2$ (*S. 652*). *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben Methylamin beim Erwärmen von Dimethylviolursäure mit Kalilauge (ANDREASCH, *M.* **16**, 773). — $K_2.C_3HO_5N + \frac{1}{2}H_2O$. Verpufft oberhalb 110° (A.).

Dimethylester $C_5H_7O_5N = C_3HNO_5(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Nitrosocyanessigsäure-Methylester mit Holzgeist und HCl-Gas (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 535). — Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser.

***Diäthylester** $C_7H_{11}O_5N = C_3HNO_5(C_2H_5)_2$ (*S. 652*). *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 21 g Desoxaläther mit wässeriger NH_3O-Lösung (dargestellt durch Sättigen von 15,5 g $NH_3O.HCl$ mit Natriumcarbonat) (STEYRER, SENG, *M.* **17**, 632). Man extrahirt das Product mit Aether und destillirt den Rückstand nach Verdunsten des ätherischen Auszuges im Vacuum. — Kp_2: 92° (ST., S.).

Oxazomalonsäure $C_3H_2O_5N_2 = O\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!>\!C(CO_2H)_2$ (TRAUBE, *A.* **300**, 104). *B.* Beim Einleiten von NO in die mit Natriumäthylat versetzte Lösung von Malonsäurediäthylester und Verseifen des Productes durch Natronlauge (TRAUBE, *B.* **28**, 1795). — $Na_2C_3O_5N_2 + 2H_2O$. Stark glänzende Nädelchen. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_3O_5N_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Verpufft beim Erhitzen.

2) ****Oxybrenztraubensäure, Propanolonsäure*** $CH_2(OH).CO.CO_2H$ (*S. 653*). *B.* Durch Einwirkung von Kalilauge auf Oxynitrocellulose (VIGNON, *C. r.* **127**, 872).

4) *β*-***Dioxyacrylsäure, Propen(1)-diol(1,1)-Säure(3)*** $C(OH)_2:CH.CO_2H$.

α-**Chlor-*β*-Diäthoxyacrylsäure** $C_7H_{11}O_4Cl = C(OC_2H_5)_2:CCl.CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{15}O_4Cl = C_7H_{10}ClO_4.C_2H_5$. *B.* Man lässt Na-Alkoholatlösung auf Trichloracrylsäureäthylester einwirken und erhitzt schliesslich auf dem Wasserbade (FRITSCH, *A.* **297**, 318). — Oel. Kp_{50}: 157—159°. Kp: 226—230°. $D^{20}{}_4$: 1,0843. n_D^{20}: 1,4319. Liefert durch Schütteln mit conc. Salzsäure Monochlormalonsäurediäthylester.

3. *Säuren $C_4H_6O_4$ (*S. 653—663*).

1) ****Bernsteinsäure, Butandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 653*). *V.* Im Holz von Grupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 226). — *B.* Aus Fibrin durch Streptococcen (EMMERLING, *B.* **30**, 1863). Bei der Einwirkung des Bacillus lactis aerogenes auf Aepfelsäure (E., *B.* **32**, 1915). Durch 100-stdg. Erhitzen der Crassulaceen-Aepfelsäure mit HJ, J und rothem P auf 100° (ABERSON, *B.* **31**, 1437). Durch Oxydation von Essigsäure mit Kaliumpersulfat in geringer Menge (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2534). Die Ester entstehen durch Einwirkung von Quecksilber auf Chlor- oder Brom-Essigsäureester (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 438).

100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 2,79, bei 15°: 4,9, bei 20°: 5,8, bei 35°: 10,6, bei 50°: 18,0 und bei 65°: 28,1 Thle. Bernsteinsäure (LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 999). Es lösen bei 15° 100 Thle. wasserfreier Aether 1,193 Thle., Alkohol (von 96%) 9,986 Thle., Holzgeist 15,73 Thle., Aceton 5,5444 Thle. Säure (RAU, *Fr.* **32**, 483). Elektrisches Leitungsvermögen: CORTRIGHT, *Am.* **18**, 369. Alkalibindungsvermögen: DEGENER, *C.* **1897** II, 936. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

S. 654, Z. 27 v. o. statt: „(conc.)“ lies: „(corr.)“.

S. 654, Z. 30 v. u. statt: „3547 Cal.“ lies: „354,7 Cal.“.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 686. Bei Elektrolyse des K-Salzes in wässeriger angesäuerter Lösung entsteht weder CO noch C_2H_2 (PETERSEN, *C.* **1897** II, 519). Durch Elektrolyse eines Gemisches von bernsteinsaurem Kalium und Jodkalium entsteht *β*-Jodpropionsäure. — Ist in saurer Lösung gegen Kaliumpermanganat höchst beständig (PERDRIX, *Bl.* [3] **17**, 103). — Liefert beim 4-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid nur mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure, deren Ca-Salz in Alkohol leicht löslich ist (vermuthlich Lävulinsäure); bernsteinsaures Na verkohlt mit Essigsäureanhydrid, auf 130° erhitzt, fast vollständig (FITTIG, *B.* **30**, 2148). Beim Erhitzen eines Gemisches von Bernsteinsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und $ZnCl_2$ auf 200° entsteht *β*-Acetyl-*αα*-Dimethylfuran $C_8H_{10}O_2$. — Bei der Destillation von bernsteinsaurem Calcium entstehen Cyclohexandion(1,4) (FEIST, *B.* **28**, 738), Cyclopentanon

und Furan (METZNER, VORLÄNDER, *B.* **31**, 1885) neben anderen Producten. — Durch Condensation von Bernsteinsäureester mit Ketonen in Gegenwart von Natriumäthylat gelangt man zu γ-disubstituirten Itaconsäuren $XYC:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ und γ-Alkylenbrenzweinsäuren $YCH:CX.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$; letztere Säuren entstehen vorzugsweise aus Ketonen, welche neben dem Carbonyl die Methylengruppe enthalten, während Ketone ohne diese Gruppe vorzugsweise Itaconsäuren erzeugen (STOBBE, *A.* **308**, 67).

Bestimmung der Bernsteinsäure: RAU, *Fr.* **32**, 484. — Bestimmung in gegohrenen Flüssigkeiten: LABORDE, MOREAU, *C.* **1899** II, 794. — Bestimmung von Bernsteinsäure bei Gegenwart von Weinsäure und Milchsäure: BORDAS, v. RACZKOWSKI, *C.* **1898** I, 1310. — Trennung von Milchsäure: Man titrirt das Gemenge der beiden freien Säuren mit Baryt, dampft dann ein, löst den Rückstand in 5 ccm heissem Wasser und fällt durch 25 ccm absoluten Alkohol bernsteinsaures Baryum (MÜLLER, *Bl.* [3] **15**, 1204). — Trennung von Glutarsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19** 562).

Verbindung mit Schwefelsäure: $C_4H_6O_4 + H_2SO_4$. *B.* Durch Auflösen von 2 g Bernsteinsäure in 5 g 96%iger H_2SO_4 auf dem Wasserbade und Abkühlung (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 212). — Krystalle, beim Waschen, Lösen u. s. w. sich in die Componenten zersetzend.

Salze: * $(NH_4)_2.C_4H_4O_4$ (*S. 655*). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 502,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — Saures, bernsteinsaures Hydrazin $N_2H_4.C_4H_6O_4$: SSABANEJEW, *Ж.* **31**, 379; *C.* **1899** II, 32). — Bernsteinsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_4H_6O_4$. *B.* Aus äquivalenten Mengen bernsteinsaurem Ba und Hydroxylaminsulfat in wässeriger Lösung (TANATAR, *Ж.* **29**, 319; *C.* **1897** II, 339, 659). Grosse, rhombische Prismen. Schmelzp.: 121° unter Zersetzung. $D_{18,5}$: 1,4316. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aether und Benzol. Lösungswärme in Wasser: —10,646 Cal. Bei Erwärmen über 121° zersetzt es sich in H_2O, N und in das saure Ammoniumsalz der Säure $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.N:N.CO.(CH_2)_2.CO_2H$(?) (vgl. Spl. zu Bd. I, S. 1384). — * $Na.C_4H_5O_4$. Elektrische Leitfähigkeit bei 0°: GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **29**, 746. — * $Na_2C_4H_4O_4 + 6H_2O$. Asymmetrische Krystalle (MINIO, *Z. Kr.* **31**, 415). — * $Ca.C_4H_4O_4 + 3H_2O$. Scheidet sich oberhalb 30° mit 1 Mol. H_2O in Nadeln aus (MILOJKOVIC, *M.* **14**, 700).

Bernsteinsäure-Doppelsalze (REYNOLDS, *Soc.* **73**, 701). — $Ca_2K_2(C_4H_4O_4)_3 + H_2O$. — $ZnK_2(C_4H_4O_4)_2 + H_2O$. — $Pb_2K_2(C_4H_4O_4)_3 + 2H_2O$. — $CoK_2(C_4H_4O_4)_2$. — $NiK_4(C_4H_4O_4)_3 + H_2O$. — $CuK_4(C_4H_4O_4)_3 + 2H_2O$.

* **Dimethylester** $C_6H_{10}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)_2$ (*S. 655*). Schmelzp.: 19°. Kp_{10-11}: 80°. D^{20}_4: 1,12077 (EMERY, *B.* **22**, 3185). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 163.

* **Monoäthylester** $C_6H_{10}O_4 = H.C_4H_4O_4.C_2H_5$ (*S. 655*). *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von verdünnter alkoholischer Kalilauge in die Lösung von Bernsteinsäureäthylester in Alkohol (v. MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* **28**, 2431). Das Natriumsalz entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und Natriumäthylat in kaltem Alkohol (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 643). — Oel von sehr saurem Geschmack. Kp_{42}: 172° unter theilweisem Zerfall in den Diäthylester und die Säure. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Bei der Elektrolyse der mit Kaliumacetat versetzten Lösung entstehen Adipinsäureester und Buttersäureester. — Natriumsalz: Nädelchen aus Alkohol + Aether; hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

* **Diäthylester** $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 655*). Schmelzp.: —20,8° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 276; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. — Die Verseifung verläuft in 2 Stadien: $C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2 + NaOH = C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH$; $C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH + NaOH = C_2H_4(CO_2Na)_2 + 2C_2H_5OH$ (KNOBLAUCH, *Ph. Ch.* **26**, 96). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* **31**, 1845.

Aethylchloräthylsuccinat $C_8H_{13}O_4Cl = (CO_2C_2H_5).CH_2.CH_2.CO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Entsteht neben Bernsteinsäurebischloräthylester und Bernsteinsäureäthylenester beim vorsichtigen Ueberschichten von Succinylchlorid mit Glykol und Behandeln des Productes mit absolutem Alkohol (VORLÄNDER, *A.* **280**, 179). — Oel. Kp_{30}: 170—172°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bis-β-Chloräthylester $C_8H_{12}O_4Cl_2 = C_4H_4O_4(CH_2.CH_2Cl)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Succinylchlorid und Glykol (VORLÄNDER, *A.* **279**, 180). Aus Succinylchlorid und $CH_2Cl.CH_2.OH$ (V.). — Oel. Kp_{30}: 204—205°. Kaum löslich in Ligroïn, mischbar mit Alkohol u. s. w.

Aethyloxäthylester $C_8H_{14}O_5 = (CO_2.C_2H_5).C_2H_4.CO_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei 15-stdg. Kochen von 25 g Glykol mit 10 g Bernsteinsäurediäthylester (VORLÄNDER, *A.* **280**, 199). — Flüssig. Kp_{25}: 182—183°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$; unlöslich in Ligroïn.

Di-l-Amylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_4H_4O_4(C_5H_{11})_2$. Aus activem Fuselöl. — Kp_{25}: 178—180°. D^{20}: 0,9582. $[\alpha]_D$: +3,76° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 575).

* **Neutraler Aethylenester** $(C_6H_8O_4)_2 = (C_4H_4O_4.C_2H_4)_2$ (*S. 656, Z. 23 v. u.*). *B.* Man erhitzt 33 g bernsteinsaures Silber mit 21 g Aethylenbromid erst 16 Stunden auf 95°, dann 40 Stunden auf 100° (VORLÄNDER, *A.* **280**, 177). — Aus Bernsteinsäure und Glykol. — Entsteht neben Aethylchloräthylsuccinat und Bernsteinsäurebischloräthylester beim Ueberschichten von Bernsteinsäurechlorid mit Glykol (V.). — Bei allmählichem Eintragen von 15,5 g Succinylchlorid, gelöst in 80 ccm Benzol, in das gelinde erwärmte Gemisch aus Dinatriumglykolat und 50 ccm Benzol (V.). — Entsteht neben anderen Verbindungen bei 35-stdg. Erwärmen auf 100° von 4,8 g Bernsteinsäurebis-β-Chloräthylester mit 6,6 g bernsteinsaurem Silber (V., *A.* **280**, 200). — Beim Behandeln von Fumarsäure- oder Maleïnsäure-Aethylenester, gelöst in Eisessig, mit Natriumamalgam in der Wärme. — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 88—90°. D^{17}: 1,345. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol und CCl_4, unlöslich in Aether, Ligroïn und CS_2. Destillirt auch im Vacuum unter Zersetzung. Liefert beim Erhitzen mit HBr Aethylenbromid. Beim Erwärmen mit Natriumäthylat entsteht Succinylbernsteinsäureäthylester.

* **Succinin** $C_7H_{10}O_5$ (*S. 656, Z. 15 v. u.*). Dasselbe (?) Succinin $\begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CO.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH(OH)$ entsteht aus Natriumsuccinat und 1,3-Dichlorpropanol(2) (OTTO, *Bulet.* **2**, 133). — Syrup. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser u. s. w., leicht in Alkalien.

Succinylglykolsäure $C_8H_{10}O_8 = \begin{matrix} CH_2.CO.O.CH_2.CO_2H \\ \vdots \\ CH_2.CO.O.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{12}H_{18}O_8 = C_8H_8O_8.(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen unter Erwärmen von 28 g Bernsteinsäure in 54 g Diazoessigester (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 361). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72,5°. Leicht löslich in heissem Aether und Alkohol.

* **Bernsteinsäureäthylesterchlorid** $C_6H_9O_3Cl = C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.Cl$ (*S. 657*). *B.* Durch Einwirkung von PCl_3 auf Bernsteinsäuremonoäthylester (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 645). — Oel. Kp_{42}: 115° unter theilweiser Zersetzung in Bernsteinsäureanhydrid und Chloräthyl. Liefert mit Zinkmethyl Lävulinsäureäthylester (BL., *Bl.* [3] **21**, 647).

*S. 657, Z. 9 v. o. statt: „B. **25**, 2447“ lies: „B. **25**, 2748“.*

* **Bernsteinsäurechlorid, Succinylchlorid** $C_4H_4O_2Cl_2$ (*S. 657*). Zur Constitution vgl. VORLÄNDER, *B.* **30**, 2268 Anm. — Schmelzp.: 16—17° (V., *A.* **280**, 183). Siedet nicht unzersetzt an der Luft. Kp_{25}: 103—104°.

* **Bernsteinsäureanhydrid** $C_4H_4O_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ \vdots \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (*S. 657*). *B.* Entsteht beim Schütteln einer Lösung von bernsteinsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 482). — *Darst.*: Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Bernsteinsäure bei 50° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 643). {Zur Reinigung krystallisirt man das Anhydrid aus $CHCl_3$ um (ANSCHÜTZ,} NEGRI, *G.* **26** I, 77). — $D^{20,4}_4$: 1,10357. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 134. — Bei der Reduction mit Natriumamalgam und HCl (+ Aether) entsteht Butyrolacton. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Succinursäure und dann Succinimid. Beim Erhitzen mit Thiocarbanilid auf 150° werden Succinanil, COS und Anilin gebildet (DUNLAP, *Am.* **18**, 340). Vereinigt sich mit m-Amidophenolen zu Succineïnfarbstoffen, die den Rhodaminen verwandt sind (FR. BAYER & Co., D.R.P. 51983, *Frdl.* **II**, 86).

Succinylperoxyd $C_4H_4O_4$. *B.* Beim Schütteln unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Natriumsuperoxydhydrat, gelöst in Eiswasser (+ wenig H_2O_2) (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1724). — Krystallinisch. Explodirt heftig, langsam erhitzt, bei 120°, rasch erhitzt unter 100°. Explodirt beim Reiben und beim Uebergiessen mit Anilin oder Vitriolöl. Unlöslich in Alkohol u. s. w. — Bleicht Indigo, entfärbt $KMnO_4$. Mit Phenylhydrazin, gelöst in Aether, oder mit alkoholischem NH_3 entsteht Succinimid.

Monohalogenbernsteinsäuren. Active Monohalogenbernsteinsäuren geben durch Umsetzung mit Wasser, Silberoxyd oder Silbersalzen, Tl(OH), HgO, Hg_2O oder PdO Aepfelsäure gleicher, dagegen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge oder anderen Alkalien, Barytwasser, CuO, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ Aepfelsäure entgegengesetzter Drehungsrichtung (WALDEN, *B.* **30**, 3146; **32**, 1833). Zur Theorie dieser Processe vgl. W., *Ж.* **30**, 656; *C.* **1899** I, 91; *B.* **32**, 1850.

Chlorbernsteinsäure $C_4H_5O_4Cl = CO_2H.CH_2.CHCl.CO_2H$. a) * ***Inactive Säure*** (*S. 657*). D: 1,679. Affinitätsconstante K: 0,294. 2,3 ccm der Lösung in Wasser halten bei 20° 1 g (WALDEN, *B.* **29**, 1699).

***Dimethylester** $C_6H_9O_4Cl = C_4H_3ClO_4(CH_3)_2$ (*S. 658*). 1) Aus inactiver Chlorbernsteinsäure: $D^{20}{}_4$: 1,2500. 2) Durch Mischen gleicher Theile des Rechts- und Links-Isomeren. — $D^{20}{}_4$: 1,2506 (WALDEN, *Ж.* **30**, 512; *C.* **1898** II, 917).

Di-l-Amylester $C_{14}H_{25}O_4Cl = C_4H_3ClO_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{22}: 187—188° (i. D.). D^{20}: 1,0314. $n_D{}^{20}$: 1,4430. $[\alpha]_D$: +3,75° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 576; *Ж.* **30**, 511; *C.* **1898** II, 917).

b) ***Rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure***, in Bezug auf die Aepfelsäuren als ***l-Chlorbernsteinsäure*** zu bezeichnen (vgl. WALDEN, *B.* **32**, 1853). *B.* Beim Behandeln von 1 Thl. l-Aepfelsäure in Gegenwart von $CHCl_3$ mit 5 Thln. PCl_5 (W., *B.* **26**, 215). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 176° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton. 4,5 ccm der Lösung in Wasser halten 1 g (W., *B.* **29**, 1699). D: 1,687. Affinitätsconstante K: 0,294 (W.). Für die Lösung in Wasser ist bei c: 6,66 $[\alpha]_D$: +20,27° (W., *Ph. Ch.* **17**, 253).

Dimethylester $C_6H_9O_4Cl = C_4H_3ClO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Säurechlorid und Methylalkohol. Aus der Säure, $CH_3.OH$ und HCl-Gas. Aus Aepfelsäuredimethylester und PCl_5 in $CHCl_3$-Lösung (WALDEN, *Ж.* **30**, 507; *C.* **1898** II, 917). — *Darst.* Man trägt allmählich 75 g PCl_5 in die Lösung von 52 g Aepfelsäuredimethylester ein und erwärmt schliesslich 1/2 Stunde auf 65° (W., *B.* **28**, 1290). — Kp_{10-12}: 110—112°. $D^{20}{}_4$: 1,2513. $[\alpha]_D{}^{20}$: +41,96°. $[\alpha]_D{}^{100}$ ist bedeutend niedriger als 41,96° (W., *Ph. Ch.* **17**, 253; *Ж.* **30**, 507; *C.* **1898** II, 917).

Diäthylester $C_8H_{13}O_4Cl = C_4H_3ClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Sättigen mit HCl-Gas von 70 g der Säure und 100 g absolutem Alkohol (WALDEN). — Kp_{18}: 131° (i. D.). $[\alpha]_D$: +27,5°. $n_D{}^{20}$: 1,4372 (W., *Ж.* **30**, 508; *C.* **1898** II, 917).

Dipropylester $C_{10}H_{17}O_4Cl = C_4H_3ClO_4(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Aepfelsäuredipropylester und PCl_5 in $CHCl_3$-Lösung (WALDEN, *Ж.* **30**, 509; *C.* **1898** II, 917). — Kp_{20}: 148°. $D^{20}{}_4$: 1,0925. $n_D{}^{20}$: 1,4412. $[\alpha]_D$: +25,63°.

Diisobutylester $C_{12}H_{21}O_4Cl = C_4H_3ClO_4(C_4H_9)_2$. *B.* Aus Aepfelsäurediisobutylester und PCl_5 in $CHCl_3$-Lösung (WALDEN, *Ж.* **30**, 509; *C.* **1898** II, 917). — Kp_{17}: 162—164°. $D^{20}{}_4$: 1,0524. $n_D{}^{20}$: 1,4403. $[\alpha]_D$: +21,57°.

Diamylester $C_{14}H_{25}O_4Cl = \begin{array}{l}CHCl.COO.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)\\ \vdots\\ CH_2.COO.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)\end{array}$. a) Ester des inactiven Methyläthylcarbincarbinols. *B.* Aus dem Säurechlorid und i-Amylalkohol. Aus den Componenten und HCl-Gas (W., *Ж.* **30**, 509; *C.* **1898** II, 917). — Kp_{25}: 190°. $[\alpha]_D$: +21,56°.

b) Ester des l-Amylalkohols (aus l-Amylalkohol $[\alpha]_D$: 4,7°) (W., *Ж.* **30**, 510; *C.* **1898** II, 917). — Kp_{22}. 187°. $D^{20}{}_4$: 1,0305. $n_D{}^{20}$: 1,4436. $[\alpha]_D$: +25,15°.

Chlorid $C_4H_3O_2Cl_3 = (COCl).CHCl.CH_2.COCl$. Kp_{11}: 91—93°. $[\alpha]_D$: +29,53 (W.).

Anhydrid $C_4H_3O_3Cl = \begin{array}{l}CH_2.CO\\ \vdots\\ CHCl.CO\end{array}>O$. *B.* Beim Destilliren von 17 g der Säure mit 17 g P_2O_5 im Vacuum (W., *B.* **28**, 1289). — Existirt in zwei Modificationen: einer flüssigen und einer festen, welche aus ersterer nach monatelangem Stehen entsteht (W., *Ж.* **30**, 506; *C.* **1898** II, 917). Für die Lösung in Essigester ist, bei c = 10, $[\alpha]_D$: +30,85°; bei c = 20 $[\alpha]_D$: +21,12°.

c) ***Linksdrehende Chlorbernsteinsäure***, in Bezug auf die Aepfelsäuren als ***d-Chlorbernsteinsäure*** zu bezeichnen (vgl. W., *B.* **32**, 1855). *B.* Entsteht neben Fumarsäure durch Einleiten von NOCl in eine Lösung von 1 Thl. l-Asparagin in 3 Thle. conc. Salzsäure in der Kälte und darauf folgendes Kochen (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **67**, 492; TILDEN, MARSHALL, *Soc.* **67**, 494). — *Darst.* Man leitet 4 Stunden lang unter Kühlung Chlor und NO in die, in der Kälte mit Chlor gesättigte Lösung von 36 g Asparaginsäure in 35 ccm conc. Salzsäure + 35 ccm Wasser ein und extrahirt das Product mit absolutem Aether (WALDEN, *B.* **29**, 134). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 176°. D: 1,687. Affinitätsconstante K: 0,294. 4,6 ccm der Lösung halten 1 g (W., *B.* **29**, 1690). Für die Lösung in Wasser von 9,3 g zu 100 ccm, bei t: 19°, ist $[\alpha]_D$: —19,67°. — $Ag_2\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_6H_9O_4Cl = C_3H_3ClO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus den Componenten und HCl-Gas (W., *Ж.* **30**, 512; *C.* **1898** II, 917). — Kp_{10-12}: 110—112°. $D^{20}{}_4$: 1,2501. $[\alpha]_D$: —42,32° (W.). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196.

Dichlorbernsteinsäuren $C_4H_4O_4Cl_2$. a) ***2,3-Dichlorbernsteinsäure*** $CO_2H.CHCl.CHCl.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln des Chorids (s. S. 286) mit kaltem Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 394). — *Darst.* Man leitet unter Kühlung (mit fester CO_2 und Aether) überschüssiges Chlor in ein Gemisch aus 10 g Fumarsäure und 5 g Eis ein und stellt dann das nun zugeschmolzene Rohr auf 3—4 Tage unter Umschütteln an die Sonne (KIRCHHOFF, *A.* **280**, 211). — Sechsseitige, glänzende Prismen. Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Aether, Alkohol, Aceton

und $CHCl_3$. Kalilauge erzeugt in der Kälte Chlorfumarsäure. Zerfällt beim Kochen mit Natriumacetat und etwas Essigsäure in HCl und Chlormaleïnsäure. Bei $^1/_2$-stdg. Kochen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes entsteht Chlormaleïnsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht Chlormaleïnsäureanhydrid. Beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser werden Traubensäure und inactive Weinsäure gebildet (MICHAEL, TISSOT, *J. pr* [2] **52**, 335). — Salze: KIRCHHOFF, *A.* **280**, 212. — $Ca.C_4H_2O_4Cl_2 + 2H_2O$. Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Sr.C_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ba.C_4H_2O_4Cl_2$. Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Zn. $C_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$. Tafeln. — $Cd.C_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.C_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — Ag_2. $C_4H_2O_4Cl_2$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_6H_8O_4Cl_2 = C_4H_2Cl_2O_4(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 31,5—32° (K.). Sehr leicht löslich in Holzgeist und Aether.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4Cl_2 = C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einwirkung von ClOH auf Aethylfumarat (HENRY, *C.* **1898** II, 663). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 57° (H.); 61,75—62° (KIRCHHOFF). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Flüchtig mit Wasserdampf.

Chlorid $C_4H_2O_2Cl_4 = COCl.CHCl.CHCl.COCl$. *B.* Man lässt Fumarsäurechlorid unter Kühlung mit einer 10%-igen Lösung von Chlor in CCl_4 im Sonnenlicht stehen (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 394). — Oel. Kp_{45}: 105—106°. Kp_{22}: 85—86°.

b) ***Allo-2,3-Dichlorbernsteinsäure*** $CO_2H.CHCl.CHCl.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) und Wasser bei 0° (M., T., *J. pr.* [2] **46**, 393). — Grosse Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 170°. Leicht löslich in Aether, äusserst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Chlorfumarsäure. — Salze: VON DER RIET, *A.* **280**, 219. — $(NH_4)_2.C_4H_2O_4Cl_2 + 2H_2O$. Trikline Prismen. Zersetzt sich oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_4H_2O_4Cl_2 + 2^1/_2H_2O$. Tafeln und Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Aeusserst leicht löslich in Wasser. — $Sr.C_4H_2O_4Cl_2 + 7H_2O$. Tafeln. Löslich in ca. 15 Thln. Wasser. — $Ba.C_4H_2O_4Cl_2 + 7H_2O$. Prismen. Aeusserst leicht löslich in Wasser. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung das Salz $Ba.C_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$. — $Pb.C_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$. Tafeln und Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_4H_2O_4Cl_2 + 2^1/_2H_2O$. Wetzsteinartige, blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4Cl_2 = C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. Unbeständiges Oel (VAN DER RIET).

Anhydrid $C_4H_2O_3Cl_2 = \begin{matrix} CHCl.CO \\ \cdot \\ CHCl.CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Man lässt Maleïnsäureanhydrid unter Kühlung mit einer 10%igen Lösung von Chlor in CCl_4 im Sonnenlichte stehen (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 392). Bei mehrstündigem Stehen von 15 g Maleïnsäureanhydrid mit 22 g flüssigem, wasserfreiem Chlor im Rohr an der Sonne (VAN DER RIET). — Silberglänzende Krystalle. Schmelzp.: 95°. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlormaleïnsäureanhydrid.

Trichlorbernsteinsäure $C_4H_3O_4Cl_3 = CO_2H.CHCl.CCl_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 20 g Chlormaleïnsäure mit 10 ccm Wasser und 30 g flüssigem Chlor, im Rohr unter Eiskühlung, am Sonnenlicht (v. D. R., *A.* **280**, 230). Man extrahirt mit Aether. — Krystallinisch. Aeusserst leicht löslich in Wasser. Die Salze sind, ausser dem Blei- und dem Silbersalz, äusserst leicht löslich in Wasser.

Brombernsteinsäuren $C_4H_5O_4Br = CO_2H.CH_2.CHBr.CO_2H$.. a) ****Inactive Säure*** (*S. 658*). Schmelzp.: 160—161°. D: 2,073. Affinitätsconstante K: 0,268 (WALDEN, *B.* **29**, 1699). Elektrische Leitfähigkeit: W., *Ph. Ch.* **8**, 479. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser entsteht zunächst Aepfelsäure (TANATAR, *A.* **273**, 39).

S. 658, Z. 30 v. o. statt: „erhitzt man zum Kochen und tröpfelt es dann in Wasser“ lies: „tröpfelt man in kochendes Wasser“.

S. 658, Z. 32 v. o. statt: „möglichst siedendem“ lies: „möglichst wenig siedendem“.

b) ***Rechtsdrehende Brombernsteinsäure***, in Bezug auf die Aepfelsäuren als ***l-Brombernsteinsäure*** zu bezeichnen, vgl. WALDEN, *B.* **32**, 1855. Dimethylester $C_6H_9O_4Br = C_4H_3BrO_4(CH_3)_2$. *B.* Man trägt allmählich 115 g PBr_5 in die Lösung von 40 g Aepfelsäuredimethylester in 200 g $CHCl_3$ ein und erwärmt nach $1^1/_2$ Stunden auf 68° (W., *B.* **28**, 1291). — Kp_{23}: 129° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,5050. $[\alpha]_D$: + 50,83° (W., *Ph. Ch.* **17**, 260; *B.* **28**, 2771). Zeigt Autoracemisirung. $[\alpha]_D$ sank in 4 Jahren von + 50,83° auf + 36,6° (W., *B.* **31**, 1417). Uebergang in Aepfelsäure s. S. 284, Z. 9—4 v. u.

Diäthylester $C_8H_{13}O_4Br = C_4H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 32 g Aepfelsäurediäthylester, gelöst in 85 g $CHCl_3$ und 78 g PBr_5 (W.). — Flüssig. Kp_{28-30}: 143° (i. D.). $[\alpha]_D$: + 40,96°. $D^{20}{}_4$: 1,3550 (W., *Ph. Ch.* **17**, 257). Zeigt Autoracemisirung. $[\alpha]_D$ sank in 4 Jahren von + 40,96° auf + 9,0° (W., *B.* **31**, 1418).

Dipropylester $C_{10}H_{17}O_4Br = C_4H_3BrO_4(C_3H_7)_2$. Kp_{18}: 153—154°. D^{20}_4: 1,3010. n_D^{20}: 1,4592 (W., *Ж.* **30**, 514).

Diisopropylester $C_{10}H_{17}O_4Br$. Zeigt Autoracemisirung. α_D für l = 100 mm sank in 4 Jahren von + 1,2° auf 0 (W., *B.* **31**, 1418).

Diisobutylester $C_{12}H_{21}O_4Br = C_4H_3BrO_4(C_4H_9)_2$. Kp_{16}: 168° (starke Zersetzung). D^{20}_4: 1,2394. $[\alpha]_D$: + 23,56° (W., *Ж.* **30**, 514; *C.* **1898** II, 917).

c) ***Linksdrehende Brombernsteinsäure***, in Bezug auf die Aepfelsäuren als ***d-Brombernsteinsäure*** zu bezeichnen (vgl. W., *B.* **32**, 1855). *B.* Entsteht neben inactiver Brombernsteinsäure beim Behandeln von l-2-Bromsuccinamid(4)-Säure(1) mit NOBr (W., *B.* **28**, 2770). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 30 g Asparaginsäure in 20 g Vitriolöl und 50 ccm Wasser mit der conc. Lösung von 35 g KBr, fügt nach 2 Stunden 15 g Brom hinzu und leitet 4 Stunden lang unter Kühlung NO ein (W., *B.* **29**, 134). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). D: 2,093. Affinitätsconstante K: 0,268. 6,3 ccm der Lösung in Wasser halten 1 g (W., *B.* **29**, 1699). Für die Lösung in Essigäther ist, bei c: 4—6, $[\alpha]_D$: — 72,65°. Leicht löslich in Wasser, schwerer als die i-Säure. Liefert durch Einwirkung von Ammoniak in methylalkoholischer Lösung d-Aminobernsteinsäure, welche durch Kochen mit Barytwasser in d-Aepfelsäure übergeht (Walden, Lutz, *B.* **30**, 2795). Directer Uebergang in Aepfelsäure s. S. 284, Z. 9—4 v. u.

Dimethylester $C_6H_9O_4Br = C_4H_3BrO_4(CH_3)_2$. Kp_{22}: 130°. $[\alpha]_D$: — 46° (W.).

Dibrombernsteinsäuren $C_4H_4O_4Br_2$. a) ****s-Säure, 2,3-Säure*** $CO_2H.CHBr.CHBr.CO_2H$ (*S. 658*). *B.* Aus Fumarsäure und Brom (+ wenig Wasser) am Sonnenlicht (Kirchhoff, *A.* **280**, 209). Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Isodibrombernsteinsäure (s. u.) mit 4 Thln. conc. Bromwasserstoffsäure auf 100° (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 324). — *Darst.* Man erhitzt im geschlossenen Gefäss Fumarsäure mit etwas über 2 Mol.-Gew Brom und Eisessig (2 Vol. auf 1 Vol. Brom) 7 Stunden lang auf 100° (M., *J. pr.* [2] **52**, 295). — Schmelzp.: 255—256° (im geschlossenen Röhrchen, unter Zersetzung) (M., *B.* **28**, 1631). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 479. Beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Normalnatronlauge (oder Kali, Baryt, Kalk) erfolgt glatte Zerlegung in HBr und Acetylendicarbonsäure; wendet man eine sehr conc. Natronlauge an, so entsteht daneben etwas Propargylsäure (Lossen, *A.* **272**, 129). Bei der Zersetzung der Dibrombernsteinsäure oder der Isodibrombernsteinsäure (vgl. letztere unten sub b)) oder ihrer neutralen Na-, K-, Ba oder Ca-Salze durch Wasser bei Siedehitze treten neben einander die folgenden Reactionen ein:

$$\text{I. } C_4H_2Br_2O_4Me_2 = MeBr + C_4H_2BrO_4Me$$
$$\text{II. } C_4H_2Br_2O_4Me_2 + H_2O = 2MeBr + 2CO_2 + CH_3.CHO$$
$$\text{III. } C_4H_2Br_2O_4Me_2 + 2H_2O = 2MeBr + C_4H_6O_6.$$

Die Reaction I führt von der Dibrombernsteinsäure zur Brommaleïnsäure, von der Isodibrombernsteinsäure zur Bromfumarsäure. Die nach der Reaction III entstehende Dioxybernsteinsäure $C_4H_6O_6$ ist stets ein Gemenge von Traubensäure und von Mesoweinsäure; aus Dibrombernsteinsäure entsteht indessen vorwiegend Mesoweinsäure, aus Isodibrombernsteinsäure vorwiegend Traubensäure. Unter gleichen Bedingungen zersetzt sich die Isodibrombernsteinsäure rascher als die Dibrombernsteinsäure (Lossen, Riebensahm, *A.* **292**, 298; L., Reisch, *A.* **300**, 1). Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Brommaleïnsäureanhydrid. Beim Behandeln des Dimethylesters mit Malonsäuremethylester und Natriumalkoholat entstehen s Aethantetracarbonsäuremethylester, cis-1,2-trans-1,3-Trimethylentetracarbonsäuremethylester und cis-1,2,3-trans-1-Trimethylentetracarbonsäuremethylester(?) (Buchner, Witter, *A.* **284**, 225).

***Diäthylester** $C_8H_{12}O_4Br_2 = C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 659*). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat Acetylendicarbonsäure-Diäthylester und Aethoxylmaleïnsäureester.

Aethylenester $(C_6H_6O_4Br_2)_2 = (C_4H_2Br_4O_4.C_2H_4)_2$. *B.* Beim Eintragen von 16 g Brom in die abgekühlte Lösung von 7 g Fumarsäureäthylenester in 250 g heissem Aethylenbromid (Vorländer, *A.* **280**, 190). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 96°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

***Chlorid** $C_4H_2O_2Cl_2Br_2$ (*S. 659*). *B.* Man stellt ein Gemisch aus Fumarsäurechlorid, etwas über 1 Mol.-Gew. Brom und CCl_4 (1 Vol. auf 1 Vol. Brom) unter Wasserkühlung an die Sonne (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 295). — Kp_{18}: 113° (M.).

b) ****Isodibrombernsteinsäure*** (*S. 660*). *B.* Beim Erwärmen auf ca. 53° von 1 Mol.-Gew. Maleïnsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Brom (Kirchhoff, *A.* **280**, 207). — Schmelzp.: 166—167° (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 293). Beim Behandeln mit Wasser und Zinkspähnen entsteht Fumarsäure. Beim Erhitzen mit conc. Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht Dibrombernsteinsäure. Zerfällt, wie s-Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Normalnatronlauge (oder Kalilauge) in HBr und Acetylendicarbonsäure. Zersetzung der freien Säure und ihrer neutralen Salze durch siedendes Wasser s. oben bei Dibrombernsteinsäure (sub a). — $Ca.C_4H_2O_4Br_2 + 3H_2O$. Tafeln (K., *A.* **280**, 208).

*Anhydrid $C_4H_2O_3Br_2$ (*S. 660*). *B.* Beim Erwärmen auf ca. 53° von 1 Mol.-Gew. Maleïnsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Brom (K., *A.* **280**, 207). — *Darst.* Man übergiesst Maleïnsäureanhydrid mit wenig $CHCl_3$, fügt 1 Mol.-Gew. Brom hinzu und stellt (unter Wasserkühlung) an die Sonne (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 293).

Chlorbrombernsteinsäure $C_4H_4O_4ClBr = CO_2H.CHBr.CHCl.CO_2H$. a) ***Maleïnoïde Form.*** *B.* Aus dem Anhydrid durch Wasser (Walden, *B.* **30**, 2887). Durch Sättigung der Lösung von Brommaleïnsäurealdoxim (S. 192) in Eisessig und Essigsäureanhydrid mit HCl-Gas (Hill, Allen, *Am.* **19**, 659). — Durchsichtige, rechtwinkelig abgestumpfte Prismen, die sich von 170° ab ohne zu schmelzen zersetzen (H., A.). Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165° (Walden). Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Destillation über P_2O_5 in Chlormaleïnsäureanhydrid, durch dauerndes Kochen mit Wasser in Chlorfumarsäure, durch rauchende Salzsäure in fumaroïde Chlorbrombernsteinsäure verwandelt.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4ClBr = C_4H_2ClBrO_4(C_2H_5)_2$. Oelige Flüssigkeit (Waldèn, *B.* **30**, 2888).

Anhydrid $C_4H_2O_3ClBr = \begin{matrix} CHCl.CO \\ \vdots \\ CHBr.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus Maleïnsäureanhydrid und Chlorbrom in Chloroformlösung im Sonnenlichte (W., *B.* **30**, 2887). — Körnige Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 78°.

b) ***Fumaroïde Form.*** *Darst.* Man erwärmt 10 g Chlorfumarsäure mit 36 g HBr-Eisessig-Lösung (sp. Gew.: 1,3) auf 125° bis zur Lösung und dann noch 2 Stunden auf 135—140° (W., *B.* **30**, 2884). — Krystalle (aus verd. HCl). Schmelzp.: 235—237°. Wird durch Destillation über P_2O_5 in Chlormaleïnsäure, durch Erhitzen mit methylalkoholischem KOH in Traubensäure und Mesoweinsäure verwandelt.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4ClBr = C_4H_2ClBrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure, Alkohol und conc. Schwefelsäure. Aus Chlorfumarsäureester und HBr in Eisessiglösung (W., *B.* **30**, 2885). — Krystalle (aus Alkohol). Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°.

***Jodbernsteinsäure** $C_4H_5O_4J$ (*S. 660*). *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen im Rohr von Bernsteinsäure mit Jod und HgO (Brunner, Chuard, *B.* **30**, 200). Bei 24-stdg. Stehen unter Umrühren von 3,9 g Brombernsteinsäure, gelöst in absolutem Alkohol, mit 3,3 g KJ (B., C.).

Diisonitrosobernsteinsäure** $C_4H_4O_6N_2$ (*S. 662*). b) *$\beta\beta$-Dioximidobernsteinsäure (syn-Dioxyweinsäuredioxim)*** $\begin{matrix} CO_2H.C\!-\!-\!-\!C.CO_2H \\ \quad\ddot{}\quad\quad\quad\ddot{} \\ N.OH\ \ OH.N \end{matrix}$ (*S. 662*). **Diäthylester** $C_8H_{12}O_6N_2 = \begin{matrix} HO.N{:}C.COOC_2H_5 \\ \vdots \\ HO.N{:}C.COOC_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Jodäthyl auf trockenes $\beta\beta$-dioximidobernsteinsaures Ag oder von Hydroxylamin auf Dioxobernsteinsäureester (Beckh, *B.* **30**, 154). — Weisse Krystalle (aus Aether oder Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, Petroleumäther; löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. Wird von N_2O_3 zu Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester oxydirt.

Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester $C_8H_{10}O_6N_2 = \begin{matrix} O.N{:}C.COOC_2H_5 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ O.N{:}C.COOC_2H_5 \end{matrix}$. *Siehe Hptw. Bd. I, S. 493 Z. 1 v. o. und Spl. dazu.*

2) ****Isobernsteinsäure, Methyl-Propandisäure*** $CH_3.CH(CO_2H)_2$ (*S. 662*). *Darst.* Man kocht 50 g α-Brompropionsäureäthylester (1 Mol.-Gew.) mit 50 g Cyankalium (von 96—98%) und 50 ccm Alkohol (von 50 Vol.%) 15 Stunden lang, fügt darauf 3 Mol.-Gew. Kalilauge hinzu, kocht bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung, neutralisirt mit HCl und dampft zur Trockne ein. Den mit rauchender Salzsäure übersättigten Rückstand schüttelt man mit Aether aus. Den nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstand presst man zwischen Thonplatten, löst ihn in Wasser und fällt die Lösung mit Bleiacetat. Man leitet, ohne zu filtriren, H_2S ein, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Exsiccator (Pusch, *Ar.* **232**, 188; vgl. {Byk, *J. pr.* [2] **1**, 19}). — Schmelzp.: 120—121° (ohne CO_2-Entwickelung) (Salzer, *J. pr.* [2] **57**, 503). Schmelzp.: 135° (W. Wislicenus, Kiesewetter, *B.* **27**, 797). 100 ccm wässeriger Lösung enthalten bei 0°: 44,3, bei 25°: 67,9 und bei 50°: 91,5 Thle. Methylmalonsäure (Massol, Lamouroux, *C. r.* **128**, 1000). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Neutralisationswärme: M., *A. ch.* [7] **1**, 201. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. Molekulare Verbrennungswärme: Stohmann, *J. pr.* [2] **49**, 114. Elektrolyse: Petersen, *C.* **1897** II, 519. Das Kaliumsalz des Monoäthylesters liefert bei der Elektrolyse die Diäthylester zweier s-Dimethylbernsteinsäuren. Aus Natrium-Methylmalonsäuredimethylester und Chlormalonsäuredimethyl-

ester entstehen α-Aethantetracarbonsäureester, Dicarbintetracarbonsäureester und Mesoxalsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 1505). Aus Natrium-Methylmalonsäuredimethylester und Brommalonsäuredimethylester entstehen: der Hexamethylester der 2,3,3,4-Tetramethylsäure-Pentandisäure und wenig des Esters $(CH_3.CO)_2CH.C(CH_3)(CO_2.CH_3)_2$ (B.).

S. 662, Z. 6 v. u. statt: „352" lies: „350".

Die kalte, gesättigte Lösung des Na-Salzes der Isobernsteinsäure giebt mit $FeCl_3$ sofort keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber eine braune, durchsichtige Gallerte; in der Hitze werden auch verdünnte Lösungen von $FeCl_3$ gefällt (WAGNER, Mitth. aus der Fabrik C. A. F. KAHLBAUM). — Salze: PUSCH, *Ar.* **232**, 192. — $NH_4.C_4H_5O_4 + H_2O$. — * $K.C_4H_5O_4 + H_2O$ (MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 202). Hält kein H_2O (PUSCH). — $3Ca.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. Verliert bei 135° 1 Mol.-Gew. H_2O, das an der Luft leicht wieder aufgenommen wird; das bei höherer Temperatur erhaltene wasserfreie Salz ist leicht löslich (SALZER, *C.* **1899** I, 162; *J. pr.* [2] **57**, 503). — $Ba(C_4H_4O_4) + 3H_2O$. — $Ba.C_4H_4O_4 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Mikroskopische, glänzende Prismen. Schwer löslich in Wasser (MARBURG, *A.* **294**, 107). — *$Zn.C_4H_4O_4$. Hält $1H_2O$ (P.). — * $Pb.C_4H_4O_4 + {}^1/_2H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. Blaue monokline Krystalle (P.). — $Cu.C_4H_4O_4 + Cu(OH)_2 + 5H_2O$(?)

* **Diäthylester** $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 663*). *B.* Bei der Destillation von Methyloxalessigsäurediäthylester (W. WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* **27**, 796). — Liefert mit Aethylenbromid (+ Natriumäthylat) γ-Bromäthylisobernsteinsäurediäthylester und wenig s-Dimethyldicarboxyladipinsäuretetraäthylester.

Chlorisobernsteinsäure $C_4H_5O_4Cl = CH_3.CCl(CO_2H)_2$. $K_2.C_4H_3O_4Cl$ (bei 100°). Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 164).

* **Bromisobernsteinsäure** $C_4H_5O_4Br = CH_3.CBr(CO_2H)_2$ (*S. 663*). Schmelzp.: 118° bis 119° (TANATAR, *A.* **273**, 41).

Diäthylester $C_8H_{13}O_4Br = C_4H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methylmalonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. Brom (RUHEMANN, *B.* **26**, 2356). — Kp_{15}: 115—118°. D^{12}: 1,3370. Liefert mit Natriummalonsäureester Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester.

αβ-Dibromisobernsteinsäure, Bromomethyl-Brommalonsäure $C_4H_4O_4Br_2 = CH_2Br.CBr(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_8H_{12}O_4Br_2 = C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methylenmalonsäureester in Chloroform durch Behandlung mit Brom (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 342; KOMPPA, *C.* **1898** II, 1169). — Oel. Kp_5: 130—140° (unter geringer Zersetzung) (K.).

β-Oximidoisobernsteinsäure, 2-Methylsäure-Propanoxim(3)-Säure(1) $C_4H_5O_5N = HON:CH.CH(CO_2H)_2$.

Anhydrid, Isoxazolon-β-Carbonsäure $C_4H_3O_4N = \begin{matrix} CH.CH.CO_2H \\ \vdots \quad \vdots \\ N.O.CO \end{matrix} = \begin{matrix} CH = C.CO_2H \\ \vdots \quad \vdots \\ NH.O.CO \end{matrix}$.

Aethylester $C_6H_7O_4N = C_3H_2O_2N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethoxymethylenmalonsäureäthylester und Hydroxylamin (CLAISEN, HAASE, *B.* **30**, 1481; *A.* **297**, 81). Aus Na-Dicarboxyglutaconsäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in alkalisch-alkoholischer Lösung (RUHEMANN, *B.* **30**, 1085, 2031). — Farblose Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp. (langsam erhitzt): 160—165°, (schnell erhitzt): ca. 183—185° (unter Zersetzung) (C., H.). Reagirt sauer. Löst sich in verdünnten, kalten Alkalien und Kaliumacetat unter Bildung von Salzen. Zersetzt Soda. Beim Kochen mit KOH tritt Zersetzung in Malonsäure, NH_3, CO_2 und Alkohol ein. Wird von $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. — Salze: $NH_4.C_6H_6O_4N$. Lange Nadeln (aus Wasser). — $Ag.C_6H_6O_4N$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen. Lichtbeständig.

N-Methyläther des Aethylesters $C_7H_9O_4N = \begin{matrix} CH:C.CO_2.C_2H_5 \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_3.N.O.CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Isoxazoloncarbonsäure-Aethylesters mittels Methyljodid (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 84; RUHEMANN, *B.* **30**, 1086). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Alkali. Giebt beim Kochen mit KOH Malonsäure, Methylamin, CO_2 und Alkohol. Wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. Die wässerige Lösung reagirt neutral.

N-Aethyläther des Aethylesters $C_8H_{11}O_4N = C_2H_5N:C_3HO_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Aethylesters mittels Jodäthyl (C., H., *A.* **297**, 83). — Weisse Nadeln (aus wenig Methylalkohol nach Zusatz von Wasser bis zur Trübung). Schmelzp.: 46°. Unlöslich in Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit conc. Alkalien in Kohlensäure, Malonsäure und Aethylamin.

3) ****Oxyacetessigsäure, Butanon(3)-ol(4)-Säure(1)*** $CH_2(OH).CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 663*). **Anhydrid, Tetronsäure** $C_4H_4O_3 = \begin{matrix} CO.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CO \end{matrix} > O$. *B.* Beim Eintragen unter Einleiten von CO_2 von 400 g Natriumamalgam (von 4%) (zu je 50 g) in die kalte, conc.

Lösung von 30 g Bromtetronsäure (s. u.) in Sodalösung (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 234). Man versetzt nach 4—5 Stunden mit überschüssiger Schwefelsäure von 50%$_0$ und schüttelt sofort 20—25 Mal mit Aether aus. — Glänzende Tafeln (aus Alkohol und Ligroïn). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Verbindet sich mit $NaNO_2$ zu oximidotetronsaurem Natrium. Beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen mit Wasser, entsteht Anhydrotetronsäure $C_8H_6O_5 + H_2O$. Mit Brom (+ $CHCl_3$) entsteht Bromtetronsäure, bei Gegenwart von Wasser aber Dibromtetronsäure. — Ca. $(C_4H_3O_3)_2 + 4H_2O$.. Leicht löslich in Wasser. Verliert leicht $1^1/_2H_2O$.

Anhydrotetronsäure $C_8H_6O_5 + H_2O$. *B.* Bei 1—2-wöchentlichem Stehen oder rascher beim Erwärmen einer conc. wässerigen Lösung von Tetronsäure (W., Sch., *A.* **291**, 251). — Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 263° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $Ca.(C_8H_5O_5)_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.(C_8H_5O_5)_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Bromtetronsäure $C_4H_3O_3Br = \begin{matrix} CO.CH_2 \\ \vdots \\ CHBr.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen unter 30—40 mm Druck von 500 g Dibromacetessigester auf 125° (W., Sch., *A.* **291**, 231). Man wäscht das ausgeschiedene Product mit Benzol. — Aus Tetronsäure und Brom (+ $CHCl_3$) (W., Sch., *A.* **291**, 237). — Nädelchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 183° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser, schwer in Ligroïn, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam (+ Soda) entstehen Tetronsäure, Anhydrotetronsäure und eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$. Mit Brom (+ Wasser) entsteht Dibromtetronsäure. Mit $NaNO_2$ entstehen Oximidotetronsäure, Dibromtetronsäure, Oxalsäure und Blausäure. Mit N_2O_3 (+ Eisessig) entstehen Oxalsäure, Tribrommethylketol und Dibrommethylketol(?). — $Ag.C_4H_2BrO_3$. Niederschlag. Nadeln (aus kochendem Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

Dibromtetronsäure $C_4H_2O_3Br_2$. *B.* Beim Schütteln von Tetronsäure, suspendirt in $CHCl_3$, mit Brom und wenig Wasser (W., Sch., *A.* **291**, 238). Aus 1 Mol.-Gew. Bromtetronsäure, suspendirt in 2 Thln. kaltem Wasser und 2 Atom-Gew. Brom (W., Sch.). — Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt rasch in CO_2, Tribrommethylketol, Bromtetronsäure und Dibrommethylketol (Schmelzp.: 90—92°)(?). Wird von conc. Ammoniak in Dibromacetamid und Glykolsäure zerlegt.

Oximidotetronsäure $C_4H_3O_4N = \begin{matrix} CO-CH_2 \\ \vdots \\ C(N.OH).CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. $NaNO_2$ in conc. wässeriger Lösung in mit wenig Wasser übergossene Tetronsäure (1 Thl.) (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 244). Man versetzt nach 15 Minuten allmählich bei 0° mit Salzsäure von 12%, verjagt überschüssige HNO_2 durch einen Luftstrom und schüttelt mit Aether aus. — Entsteht neben anderen Verbindungen aus Bromtetronsäure und $NaNO_2$ unter Kühlung (W., Sch.). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 144° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wenig beständig. Spaltet beim Kochen mit Wasser Blausäure ab. Beim Stehen mit verdünnter Salzsäure entstehen Dioximidobutyrolacton, Blausäure, Oxalsäure u. s. w. $NH_3O.HCl$ erzeugt Dioximidobutyrolacton. — Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit tiefvioletter Farbe.

Dioximidobutyrolacton $C_4H_4O_4N_2 + H_2O = \begin{matrix} C(N.OH).CH_2 \\ \vdots \\ C(N.OH).CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei mehrstündigem Stehen einer salzsauren Lösung von Oximidotetronsäure (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 248). Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Oximidotetronsäure und $NH_3O.HCl$ (W., Schw.). — Glänzende Prismen und Rhomben. Schmelzp.: 178° (wasserfrei, unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in Aether, Benzol und kaltem Wasser.

Nitrotetronsäure $C_4H_3O_3(NO_2) + 2H_2O$. *B.* Aus Tetronsäure und wasserfreier Salpetersäure (Wolff, Lüttringhaus). — Monoklin. Zersetzungspunkt: 184°. $D^{15,5}$: 1,684 (Eppler, *Z. Kr.* **30**, 143). — Ca-Salz. Enthält Krystallwasser. Monoklin. D^{23}: 1,745. — Sr-Salz. Enthält Krystallwasser. Monoklin. D^{20}: 2,043. — $Ba(C_4H_2NO_5) + 4H_2O$. Wahrscheinlich monoklin. D^{17}: 2,147.

4. *Säuren $C_5H_8O_4$ (*S. 663—669*).

1) ****Brenzweinsäure, Methylbutandisäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 663*). *B.* Aus β-Cyanbuttersäure und Kali (Bredt, Kallen, *A.* **293**, 350). — Neutralisationswärme: Massol, *A. ch.* [7] **1**, 205. 100 Thle. kaltes $CHCl_3$ lösen 0,35 Thle. Säure (Hjelt, *B.* **26**,

1926). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Beim Behandeln des Diäthylesters mit Benzophenon (und Natriumäthylat) entsteht α-Methyl-γ-Diphenylitaconsäure. — *$K.C_5H_7O_4$. Hält $1H_2O$ (MASSOL).

Brenzweinsäure lässt sich durch Krystallisiren der sauren Strychninsalze in zwei optisch active Säuren zerlegen. Für die Säure aus dem schwerer löslichen Salz ist $[\alpha]_D^{22}$: 9,89° in wässeriger Lösung (LADENBURG, *B.* **28**, 1170; **29**, 1254). Versuch zur Activirung durch Veresterung des Silbersalzes mit einer ungenügenden Menge l-Amyljodid: WALDEN, *B.* **32**, 2704.

o-Methylester $C_6H_{10}O_4 = C_5H_7O_4.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Brenzweinsäureanhydrid mit Holzgeist (BRÜHL, *B.* **26**, 338). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Brenzweinsäureanhydrid in Holzgeist (B.). — Dickes Oel. Kp: 153—153,5°. Brechungsvermögen: BRÜHL.

Dimethylester $C_7H_{12}O_4 = C_5H_6O_4(CH_3)_2$. Angenehm riechendes Oel. Unter —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp: 197° (i. D.). Kp_{22}: 101° (BRÜHL, *B.* **26**, 338). Brechungsvermögen: BRÜHL.

o-Aethylester $C_7H_{12}O_4 = C_5H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Wie bei dem o-Methylester (BRÜHL). — Dickes Oel. Kp_{22}: 160—161°.

Allo-Methyl-o-Aethylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3.C_2H_3<{CO_2.CH_3 \atop CO_2.C_2H_5}$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. des o-Aethylesters in Holzgeist mit 1 Mol.-Gew. CH_3J und 1 Mol.-Gew. $CH_3.ONa$ auf 120—130° (BRÜHL, *B.* **26**, 341). — Aetherisch riechendes Oel. Kp: 198—199°. Kp_{20}: 101—102°. Brechungsvermögen: BRÜHL.

o-Methyl-allo-Aethylester. Lässt sich nicht aus dem o-Methylester, C_2H_5J und Alkoholat darstellen, hierbei entsteht der Diäthylester (BRÜHL).

***Diäthylester** $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 664*). Unter —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{33}: 125°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **26**, 338.

Di-l-Amylester $C_{15}H_{28}O_4 = C_5H_6O_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{18}: 172° (i. D.). D^{20}: 0,9529. $[\alpha]_D$: +3,67° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 577).

***Anhydrid** $C_5H_6O_3$ (*S. 664*). *B.* Durch Erhitzen von Brenzweinsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1193). Entsteht auch beim Schütteln einer Lösung von brenzweinsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 482). — Dicke Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 36° (F., H.). $D^{13,7}_4$: 1,23548. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 134. $D^{11,6}$: 1,2418. D^{50}: 1,2176. Magnetisches Drehungsvermögen: 4,76 bei 11,6° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237). — Bei der Reduction mit Natriumamalgam und HCl (+ Aether) entsteht 2-Methylbutanolid (1,4) $C_5H_8O_2$ (S. 226).

Dichlorbrenzweinsäuren** $C_5H_6O_4Cl_2$ (*S. 665*). b) ****Citradichlorbrenzweinsäure $Cl.C(CO_2H)(CH_3)—C.Cl(CO_2H)(H)$. *Darst.* Man lässt Citraconsäureanhydrid mit einer 10%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlor in CCl_4 im Sonnenlichte stehen, destillirt darauf den CCl_4 ab und behandelt den Rückstand mit Wasser (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 384). — Krystallmasse (aus Benzol). Schmelzp.: 119—120° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in heissem. — Zerfällt bei der Destillation in Chlorcitraconsäureanhydrid, HCl und H_2O. Beim Kochen mit Wasser entstehen Propionaldehyd, Chlormethacrylsäure, Chlorcitramalsäure und Chlorcitraconsäureanhydrid. Kalilauge erzeugt in der Kälte Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlormesaconsäure. Beim Kochen mit Aetzbarytlösung entsteht Chlormesaconsäure.

c) ***Mesadichlorbrenzweinsäure*** $Cl.C(CO_2H)(CH_3)—C.Cl(H)(CO_2H)$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Stehen von Mesaconsäurechlorid mit einer gekühlten 10%igen Lösung von Chlor in CCl_4 an der Sonne (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 390). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. Beim Kochen mit Wasser entstehen Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlormethacrylsäure. Bei 10-stdg. Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 70° entstehen Chlormethacrylsäure, Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlorcitramalsäure (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 338).

Dibrombrenzweinsäuren** $C_5H_6O_4Br_2$. b) ****Citradibrombrenzweinsäure $CH_3.CHBr.CO_2H$—$CHBr.CO_2H$ (*S. 665*). Zerfällt mit überschüssigen Aetzalkalien in HBr und Brom-

mesaconsäure. Bei der Zersetzung mittels Soda im grossen Ueberschuss entsteht auch Oxycitraconsäure $O\!<\!\begin{matrix}CH_3.C-CO_2H\\ \vdots\\ CH.CO_2H\end{matrix}$ (Ssemenow, Ж. 31, 296; C. 1899 I, 1206). Beim Behandeln mit Wasser und Zinkspähnen entsteht zunächst Mesaconsäure (Michaël, J. pr. [2] 52, 320).

*Diäthylester $C_9H_{14}O_4Br_2 = C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$ (S. 666). Giebt bei der Behandlung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung Aethoxycitraconsäureester neben Diäthoxybrenzweinsäureester (Leighton, Am. 20, 141).

*Anhydrid $C_5H_4O_3Br_2$ (S. 666). B. Bei mehrtägigem Stehen von Citraconsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Brom an der Sonne (Michaël, J. pr. [2] 52, 293). — Dickes Oel.

2) ***Normale Brenzweinsäure, Glutarsäure, Pentandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (S. 666). B. Bei 6-stdg. Erhitzen auf 100° von 10 g Methylendimalonsäureester mit 20 ccm Salzsäure (von 50%) (Knoevenagel, B. 27, 2346). Man verdampft zur Trockne und destillirt den Rückstand im Vacuum. — Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Oxydation des Glykols $C_5H_{10}O_2$ (aus Vinyltrimethylen, s. S. 93) mit Salpetersäure (Gustavson, J. pr. [2] 54, 101). — Entsteht beim Behandeln von α-Acetglutarsäureester mit kalter, alkoholischer Kalilauge (Vorländer, Knötzsch, A. 294, 318). — Entsteht neben einem Nitrocyclopentan, bei der Einwirkung von HNO_3 auf Cyclopentan (Markownikow, B. 30, 975). — Bei der Einwirkung von Na-Hypobromit auf Hydroresorcin, neben Bromoform (Vorländer, B. 32, 1878). — 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 42,9, bei 20°: 63,9, bei 50°: 95,7 und bei 65°: 111,8 Thle. Glutarsäure (Lamouroux, C. r. 128, 999). Brechungsvermögen: Eykman, R. 12, 275. Lösungs- und Neutralisationswärme: Massol, A. ch. [7] 1, 204. Alkalibindungsvermögen: Degener, C. 1897 II, 936. Acidität der sauren Salze: Smith, Ph. Ch. 25, 193. K = 0,00473 (Smith). Ester der Glutarsäure und ihrer β-Alkylderivate lassen sich mit Oxalester durch Na-Alkoholat (meist sehr glatt) zu 1,2-Diketopentamethylen-3,5-Dicarbonsäureestern condensiren (Dieckmann, B. 32, 1930). — Trennung der Glutarsäure von Bernsteinsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure: Bouveault, Bl. [3] 19, 562). — *$K.C_5H_7O_4$. Hält 1 H_2O (Massol).

*Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ (S. 667). Verseifungsgeschwindigkeit: Hjelt, B. 31, 1846.

Di-l-Amylester $C_{15}H_{28}O_4 = C_5H_6O_4(C_5H_{11})_2$. Drehungsvermögen: Walden, Ж. 30, 767; C. 1899 I, 327.

*Anhydrid $C_5H_6O_3$ (S. 667). Bei der Reduction mit Natriumamalgam und HCl (+ Aether) entsteht δ-Oxyvaleriansäure (Fichter, Herbrand, B. 29, 1195).

β-Brom-Glutarsäure $C_5H_7O_4Br = Br.CH(CH_2.CO_2H)_2$. B. Durch Erhitzen von β-Oxyglutarsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (J. Wislicenus, B. 32, 2047). Glutaconsäure (S. 327) wird mit der 3—4fachen Gewichtsmenge bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 40° erwärmt (Ssemenow, Ж. 31, 386; C. 1899 II, 28). — Krystallisirt wasserhaltig. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 139—140° (S.), Schmelzp.: 137° (W.). Liefert beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Na-Salzes Vinylessigsäure (?, vgl. S. 193) (W.). Mit 1½ Mol.-Gew. Sodalösung gekocht, liefert sie β-Oxyglutarsäure und die einbasische, ungesättigte Säure $C_4H_6O_2$ (Vinylessigsäure?) (S.).

3) ***β-Isobrenzweinsäure, Dimethylmalonsäure, Dimethylpropandisäure*** $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$ (S. 667). B. Bei der Oxydation von Phoronsäure mit $KMnO_4$, in stark alkalischer Lösung, oder mit HNO_3 (Pinner, B. 15, 585; Anschütz, B. 26, 827). Beim Behandeln einer abgekühlten verdünnten alkalischen Lösung von Filixsäure mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung (Daccomo, G. 24 I, 517). Durch Oxydation von α-Dimethylglutaconsäure mit $KMnO_4$ (Henrich, B. 32, 670). Entsteht in geringer Menge bei 6-tägigem Kochen von Fenchon mit conc. Salpetersäure (Gardner, Cockburn, Soc. 73, 708). Bei allmählichem Eintragen von 4 Mol.-Gew. $KMnO_4$ in kalt gesättigter Lösung in die warme Lösung von 2,2-Dimethylpropandiol(1,3) in Wasser (Just, M. 17, 82). — *Schmelzp.: 192—193°* (Königs, Hörlin, B. 26, 2049) unter Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure. Acidität der sauren Salze: Smith, Ph. Ch. 25, 193. Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Monoäthylesters entstehen Tetramethylbernsteinsäureester und Methacrylsäureester. — $Ba.C_5H_6O_4 + H_2O$ (bei 100°). Krystallpulver (D.).

4) ***Aethylmalonsäure, 2-Methylsäure-Butansäure(1)*** $C_2H_5.CH(CO_2H)_2$ (S. 668). *Darst.* vgl.: Schey, R. 16, 356. — Krystallisirt mit 1 Mol.-Gew. Wasser, das bei 100° langsam entweicht. Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 111,5°. 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 52,8, bei 50°: 90,8 Thle. Säure (Massol, Lamouroux,

C. r. **128**, 1000). Thermisches Verhalten: Massol, *C. r.* **126**, 1354. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

* **Diäthylester** $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 668*). Bei der Destillation von Aethyloxalessigsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck (Wislicenus, Kiesewetter, *B.* **31**, 194).

Di-l-Amylester $C_{15}H_{28}O_4$. Drehungsvermögen: Walden, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Bromäthylmalonsäurediäthylester $C_9H_{15}O_4Br = C_5H_5BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylmalonsäurediäthylester und Brom (Ruhemann, *B.* **26**, 2357). — Kp_{10}: 125°. D^{12}: 1,3150.

Dibromäthylmalonsäure $C_5H_6O_4Br_2 = C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6—8-stdg. Stehen von Vinaconsäure (1 g), gelöst in $CHCl_3$, mit einer 10%igen Lösung von 2 Atom-Gew. Brom in $CHCl_3$ (Marburg, *A.* **294**, 125 Anmerkung). — Grosse Tafeln (aus $CHCl_3$ + CS_2). Schmelzp.: 112—113° (unter Zersetzung).

8) ***2-Methyl-Butanon(3)-ol(4)-Säure(1)*** (***γ-Oxy-α-Methyl-Acetessigsäure***) $CH_2(OH).CO.CH(CH_3).CO_2H$ bezw. ***2-Methyl-Buten(2)-diol(3,4)-Säure(1)*** $CH_2(OH).C(OH){:}C(CH_3).CO_2H$.

Anhydrid s. Tetrinsäure, Methyltetronsäure $C_5H_6O_3$, S. 254.

5. * Säuren $C_6H_{10}O_4$ (*S. 669—676*).

1) ****Adipinsäure, Hexandisäure*** $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$ (*S. 669*). *B.* Beim Erhitzen von i- oder d-Methyltropinsäure-Dimethylester-Jodmethylat mit Kalilauge auf 245° (Willstätter, *B.* **28**, 3283). Bei der Oxydation von 5,6,7,8-Tetrahydro-2-Naphtylpiperidin mit $KMnO_4$ (+ Soda) (Roth, *B.* **29**, 1179). Beim Erhitzen von 2-Methylsäure-Hexandisäure auf 150° (Montemartini, *G.* **26** II, 263). Beim Eindampfen von 1 g Δ^1-Cyclopentendicarbonsäure(1,2) mit 4 g KOH, gelöst in 6 g Wasser (W., *B.* **28**, 663). Bei der Oxydation von Cyclohexanon mit verdünnter Salpetersäure (Mager, *A.* **275**, 363). Der Diäthylester entsteht als Nebenproduct der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Aethylenchlorid, sowie bei Erhitzung von Butantetracarbonsäureäthylester mit Natriumäthylat (Lean, Lees, *Soc.* **71**, 1067). — *Darst.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die um 80° siedende Fraction der kaukasischen Naphta (Markownikow, *A.* **302**, 34; Aschan, *B.* **32**, 1771). Zur * Darstellung aus Sebacinsäure durch Oxydation mit HNO_3: Nach Ince (*Soc.* **67**, 155) wird Sebacinsäure überhaupt nicht von HNO_3 angegriffen.

Trikline (Groth, *B.* **21**, 1898; Brugnatelli, *B.* **29**, 485) Prismen und Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 153—153,5° (corr.) (Ciamician, Silber, *B.* **29**, 484). 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 15°: 1,4 Thle. Säure (Lamouroux, *C. r.* **128**, 999). Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. K = 0,00376 (S.). Bei der Destillation des Calciumsalzes entstehen Cyclopentanon C_5H_8O und ein Oel $C_{10}H_{14}O$. — Trennung der Adipinsäure von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Pimelinsäure: Bouveault, *Bl.* [3] **19**, 562. — * $Ag_2.C_6H_8O_4$. Flockiger Niederschlag.

Chlorid $C_6H_8O_2Cl_2 = C_4H_8(COCl)_2$. Flüssig. Kp_{11}: 125—128° (nicht ganz unzersetzt) (Etaix, *A. ch.* [7] **9**, 370).

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit dem Chloride auf 170° (Etaix). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 95—100°.

* **Monobromadipinsäure** $C_6H_9O_4Br$ (*S. 670*). Schmelzp.: 131° (Ince, *Soc.* **67**, 159).

2) * ***Methyläthylmalonsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Butansäure(1)*** $(CH_3)(C_2H_5)C(CO_2H)_2$ (*S. 671*). Mol. Verbrennungswärme: 676,0 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **49**, 114). Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

Methyl-Chloroäthylmalonsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-4-Chlor-Butansäure(1) $C_6H_9O_4Cl = CH_2Cl.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{10}H_{17}O_4Cl = CH_2Cl.CH_2.C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumisobernsteinsäureester und Aethylenchlorid (+ absolutem Alkohol), wie die entsprechende Bromverbindung (s. u.) (Marburg, *A.* **294**, 103). — Flüssig. Kp_9: 127—128°. Zerfällt beim Erhitzen auf 265° in C_2H_5Cl und α-Methylbutyrolactoncarbonsäureäthylester.

Methyl-Bromäthylmalonsäure $C_6H_9O_4Br = CH_2Br.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{10}H_{17}O_4Br = C_6H_7BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Vinylbromid und α,α'-Dimethyladipindicarbonsäuretetraäthylester bei raschem Eintragen unter Umschütteln von 1,1 Mol.-Gew. Aethylenbromid in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Isobernsteinsäureester und der 40° warmen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 12—13 Thln. absolutem Alkohol (Marburg, *A.* **294**, 100). Man erhitzt ¼ Stunde lang auf 100°, verjagt dann den Alkohol, extrahirt den Rückstand mit absolutem Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und fractionirt den Rückstand im Vacuum. — Oel. Kp_8: 134—135°. Zerfällt beim Erhitzen auf 260°, sowie auch durch Baryt in C_2H_5Br und α-Methylbutyrolactoncarbonsäureäthylester.

3) ****n-Propylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentansäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 671*). Schmelzp.: 93,5⁰. 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0⁰: 45,6, bei 50⁰: 94,4 Thle. Säure (MASSOL, LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 1000). Lösungswärme und Neutralisationswärme: M., *C. r.* **127**, 1223. — $K_2.C_6H_8O_4$. Sehr zerfliesslich, verliert das Krystallwasser erst nach tagelangem Erhitzen im H-Strome bei 150—160⁰.

****4-Brompropylmalonsäure*** $C_6H_9O_4Br = CH_3.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 671*). *B.* Aus Allylmalonsäure und bei 0⁰ gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte (MARBURG, *A.* **294**, 120). Aus Methylvinaconsäure (S. 330) und bei 0⁰ gesättigter Bromwasserstoffsäure (M., *A.* **294**, 121). — Körnige Krusten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 107,5⁰. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem $CHCl_3$, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entsteht Valerolactoncarbonsäure.

*4, 5-Dibrompropylmalonsäure $C_6H_8O_4Br_2 = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 671*). *B.* Durch Eintragen von Brom im Dunkeln und bei 0⁰ in eine Lösung von Allylmalonsäure in CS_2 oder Eisessig (HJELT, *B.* **15**, 624; *A.* **216**, 58). — Krusten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 124,5⁰ (MARBURG, *A.* **294**, 121). Fast unlöslich in CS_2.

Dibrompropylmalonsäure $C_6H_8O_4Br_2 = CH_3.CHBr.CH_2.CBr(CO_2H)_2$ (?). *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Methylvinaconsäure, gelöst in wasserfreiem $CHCl_3$, mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Brom in $CHCl_3$ (1 Thl. Brom, 9 Thle. $CHCl_3$) (MARBURG, *A.* **294**, 125). — Glänzende Nadeln (aus heissem $CHCl_3$). Schmelzp.: 130—131⁰ (unter Zersetzung). Unlöslich in CS_2, leicht löslich in Wasser (nicht unzersetzt).

4) ****Isopropylmalonsäure, 2-Methylsäure-3-Methylbutansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$ (*S. 671*). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

Dimethylester $C_8H_{14}O_4 = C_6H_8O_4(CH_3)_2$. Kp: 195⁰ (BISCHOFF, *B.* **29**, 977).

5) ****Symmetrische (s)-Dimethylbernsteinsäuren, 2,3-Dimethyl-Butandisäuren*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ \vdots \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 671*). *B.* {Bei 6—8-stdg. Kochen ..... ZELINSKY, *B.* **21**, 3166}; BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 259). Durch Reduction der Dimethylfumarsäure oder der Methylitaconsäure (FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 176). Die Diäthylester der beiden Säuren entstehen auch bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Isobernsteinsäure-Monoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* **274**, 42). Beim Versetzen einer verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes beider Säuren mit $CaCl_2$ krystallisirt zunächst das Salz der maleïnoïden Säure aus (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 262).

a) ****Fumaroïde (Parasäure)*** (*S. 671*). Schmelzp.: 209⁰ (B., P.). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 461; BROWN, WALKER, *A.* **274**, 44. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. — Geht bei der Destillation zum kleinen Theil in die maleïnoïde Säure über, ebenso beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180⁰. Acetylchlorid erzeugt das Anhydrid der fumaroïden Säure.

Di-l-Amylester $C_{16}H_{30}O_4 = C_6H_8O_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{80}: 185⁰ (i. D.). $D^{20}{}_4$: 0,9452. n: 1,4378. $[\alpha]_D$: + 3,66⁰ (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 384).

*Anhydrid $C_6H_8O_3$ (*S. 672*). Schmelzp.: 43⁰ (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 266). Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der maleïnoïden Säure über.

b) ****Maleïnoïde Säure (Antisäure)*** (*S. 672*) *identisch mit der im Hptw. S. 673 sub Nr. 6 aufgeführten „Butandicarbonsäure"*. Schmelzp.: 129⁰. Acidität der sauren Salze: SMITH. Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN; BROWN, WALKER. Geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180⁰ grösstentheils in die fumaroïde Säure über. — *$Ca.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Weniger löslich in Wasser als das Salz der trans-Säure.

Di-l-Amylester $C_{16}H_{30}O_4 = C_6H_8O_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{15}: 168—169⁰ (i. D.). $D^{20}{}_4$: 0,9469. n: 1,4368. $[\alpha]_D$: + 3,42⁰ (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 384).

*Anhydrid $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ \vdots \\ CH_3.CH.CO \end{matrix}\!>\!O$ (*S. 672*). *B.* Beim Behandeln der maleïnoïden Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 267).

*2, 3-Dichlor-2, 3-Dimethyl-Butandisäure $C_6H_8O_4Cl_2 = \begin{matrix} CH_3.CCl.CO_2H \\ \vdots \\ CH_3.CCl.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 673*).

*Anhydrid $C_6H_6O_3Cl_2 = \begin{matrix} CH_3.CCl.CO \\ \vdots \\ CH_3.CCl.CO \end{matrix}\!>\!O$ (*S. 673*). *B.* Beim Stehen von s-Dimethylmaleïnsäureanhydrid mit Chlor, beide gelöst in CCl_4 (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 383).

Methylitaconsäuredibromid, 2, 2¹-Dibrom-2, 3-Dimethyl-Butandisäure $C_6H_8O_4Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br.CBr.CO_2H \\ \vdots \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Methylitaconsäure und Brom in ätherischer

Lösung. Der Aether wird abdestillirt und das Product mit Chloroform ausgewaschen (FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 174). — Schmelzp.: 153°. Weiss, krystallinisch.

6) ***Butandicarbonsäure*** (*S. 673*) *identisch mit maleïnoider Dimethylbernsteinsäure sub Nr. 5b.*

8) ****Unsymmetrische (a-)Dimethylbernsteinsäure, 2,2-Dimethyl-Butandisäure*** $(CH_3)_2C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 673*). *B.* Bei der Oxydation von 2,2-Dimethylpentandisäure mit HNO_3 u. s. w. (TIEMANN, *B.* **28**, 2176). Beim Erhitzen von 2,2-Dimethylpentandisäure mit einem Gemisch aus 2 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. conc. Salpetersäure (T., *B.* **30**, 255). Bei der Oxydation von 2,3,3-Trimethylpentandisäure (MAHLA, T., *B.* **28**, 2161). Bei Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf β-Dimethyllävulinsäure (T., *B.* **30**, 598). Beim Erhitzen von α-Oxydimethyltricarballylsäure mit Kali und einigen Tropfen Wasser (BAEYER, *B.* **29**, 2795). Entsteht neben Isocamphoronsäure (s. d.) u. s. w. bei der Oxydation von β-Campholensäure (S. 213) mit Salpetersäure (D: 1,27) (T., *B.* **30**, 260). Beim Eintröpfeln unter Kühlung von 200 g $KMnO_4$-Lösung von 4 $^0/_0$ in mit Wasser angerührtes Eucarvon (50 g) (B., *B.* **29**, 18). Aus Isolauronsäure durch Chromsäuregemisch (PERKIN, *Soc.* **73**, 842). Bei der Oxydation des Isoacetophorons: BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 181; KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 225. Bei der Oxydation des Jonons: TIEMANN, *B.* **31**, 863. Bei der Oxydation von Phorondiessigsäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung: VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 15. β-Chlorisovaleriansäureester wird in alkoholischer Lösung bei 150—160° mit KCN umgesetzt und das Reactionsproduct mit HCl verseift (MONTEMARTINI, *G.* **28** II, 306). — *Darst.* Man fügt zur Lösung von 10 g Dimethylhydroresorcin und 30 g Krystallsoda in 1 L. Wasser allmählich bei 40—50° eine Lösung von 52 g $KMnO_4$ in etwa 3,5 L. Wasser (V., G.). Durch Kochen von Natriumcyanessigsäureäthylester und α-Bromisobuttersäureäthylester in alkoholischer Lösung erhält man Dimethylcyanbernsteinsäurediäthylester; dieser liefert bei der Einwirkung conc. Salzsäure a-Dimethylbernsteinsäure (BONE, *P. Ch. S.* Nr. 202).

Schmelzp.: 138—140° (P.); 139—140° (B., R., K., M.); 140—141° (Mo.); 142° (T.). Schwer löslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 7,52 Thle. (AUWERS, *A.* **292**, 185). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 30. Die wässerige Lösung der Säure wird nicht gefällt durch Kupferacetat (Unterschied von a-Dimethylglutarsäure). Zur Esterificirung vgl. BLAISE, *C. r.* **126**, 753. — Das *Calciumsalz scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von $CaCl_2$ nur beim Erwärmen als schwer löslicher Niederschlag aus (PERKIN, *Soc.* **73**, 842).

Monoäthylester $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2C(CO_2H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Na-Salz entsteht aus dem Anhydrid und $NaO.C_2H_5$ (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 716). — Oel.

Chlorid des Monoäthylesters $C_8H_{13}O_3Cl = (CH_3)_2C(COCl).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Monoäthylester und PCl_3 (BL.). — Oel.

***Anhydrid** $C_6H_8O_3$ (*S. 674*). Kp_{22}: 117°. Kp_{741}: 224° (AUWERS). Siedet unter 400 mm Ueberdruck unzersetzt bei 262° (KERP, *B.* **30**, 613). Wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung zu Dimethylbutyrolacton reducirt (BLAISE, *C. r.* **126**, 1153).

Unsymmetrische Dimethylbrombernsteinsäure, 2,2-Dimethyl-3-Brom-Butandisäure $C_6H_9O_4Br = HO_2C.CHBr.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Neben höher bromirten Producten, bei Einwirkung von Br + PBr_3 auf unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **30**, 1954). — Krystallisirt aus Salzsäure. Schmelzp.: 167°. Aus Benzol (krystallbenzolhaltig?): Schmelzp.: 136°. Giebt beim Kochen mit $Ba(OH)_2$-Lösung Dimethyläpfelsäure, beim Behandeln mit Ag_2O das Lacton derselben.

9) ****Aethylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Pentansäure*** $\begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2H \\ \vdots \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 674*). *B.* Der Aethylester entsteht bei längerem Digeriren von Fumaräthylester mit C_2H_5J und Zink (MICHAËL, *B.* **29**, 1791); ferner durch Elektrolyse eines Gemisches von zu $^1/_3$ verseiftem Tricarballylsäureester mit Kaliumacetat (v. MILLER, *C.* **1897** II, 797). — 100 Thle. kaltes $CHCl_3$ lösen 1,06 Thle. Säure (HJELT, *B.* **26**, 1926). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**. 193.

* **Diäthylester** $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 675*). Kp: 230—231° (i. D.) (MICHAËL).

* **2-Bromäthylbernsteinsäure, α-Brom-α'-Aethylbernsteinsäure** $C_6H_9O_4Br = \begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2H \\ \vdots \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 675*). a) * *α-Säure.* Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 486.

b) * ***β-Säure.*** Elektrisches Leitungsvermögen: W., *Ph. Ch.* **8**, 486.

α-Brom-α-Aethylbernsteinsäure $C_6H_9O_4Br = \begin{matrix} C_2H_5.CBr.CO_2H \\ \cdot \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Methylcitraconsäureanhydrid wird mit 2½ Vol. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) übergossen, bei 0° mit HBr gesättigt und eingeschmolzen ca. 5 Monate stehen gelassen (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1070). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Aether, heissem Wasser, $CHCl_3$; weniger in kaltem Wasser und Benzol. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht α-Aethylacrylsäure.

10) ****2-Methylpentandisäure, α-Methylglutarsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ \cdot \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 675*). *B.* Beim Erhitzen von Iso-α-Methylglutaconsäure (S. 330) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 180° (SMOLUCHOWSKI, *M.* **15**, 63). Beim Kochen von 1 Vol. α-Methylcarboxyglutarsäureester mit gleichen Vol. conc. Salzsäure und Wasser (AUWERS, *A.* **292**, 210). Bei der Oxydation von Carvenon mit $KMnO_4$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2892). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 77—78°. Kp_{22}: 214—215°. Kp_{61}: 222° (unter geringer Anhydridbildung). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 486. — $Pb.C_6H_8O_4 + H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kochendem Wasser (KÖNIGS, EPPENS, *B.* **26**, 810).

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *B.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen der Säure für sich, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (AUWERS, *A.* **292**, 210). — Oel. Kp: 272—275°.

Iso-α-Methylglutaconsäuredibromid $C_6H_8O_4Br_2 = CO_2H.CBr(CH_3).CHBr.CH_2.CO_2H$(?). *B.* Aus Iso-α-Methylglutaconsäure, gelöst in Wasser, und Brom (SMOLUCHOWSKI, *M.* **15**, 62). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn.

11) ****β-Methylglutarsäure, 3-Methyl-Pentandisäure*** $CH_3.CH(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 675*). *B.* Durch Kochen von Aethylidenbismalonester mit 20%iger Salzsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2588). — Sehr flüchtig mit Wasserdampf. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 486.

S. 676, Z. 8 v. o. statt: „$C_{10}H_{18}Br_2O_4$" lies: „$C_{10}H_{16}Br_2O_4$".

14) ***2,2-Dimethyl-Butanon(3)-ol(4)-Säure(1), γ-Oxy-α-Dimethylacetessigsäure*** $CH_2(OH).CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.C(CH_3)_2 \\ \cdot \qquad \cdot \\ O \quad\; CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht aus dem γ-Acetoxy-α-Dimethylacetessigester (s. unten) durch längeres Aufbewahren (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2729). — Farbloses Oel. Kp: 208—212°. D^{18}_{15}: 1,147. Wird beim Erwärmen mit KOH oder $Ba(OH)_2$ unter Abspaltung von CO_2 zersetzt. Reducirt FEHLING'sche Flüssigkeit und ammoniakalische Ag-Lösung. Liefert mit Brom in CCl_4 ein öliges Monobromsubstitutionsproduct.

γ-**Methoxy-α-Dimethylacetessigsäuremethylester** $C_8H_{14}O_4 = (CH_3O)CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus γ-Brom-α-Dimethylacetessigsäuremethylester und Na-Methylat (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **30**, 856). — Harte, glasglänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 70°. Kp: 240—242°.

γ-**Acetoxy-α-Dimethylacetessigsäuremethylester** $C_9H_{14}O_5 = (CH_3CO.O)CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus γ-Brom-α-Dimethylacetessigsäuremethylester und K-Acetat in methylalkoholischer Lösung (C., K., *B.* **30**, 857). — Oel. Kp: 244—246°. D^{18}_{15}: 1,135. Spaltet bei längerem Aufbewahren Methylacetat ab und geht in das Lacton der γ-Oxy-α-Dimethylacetessigsäure (s. o.) über (C., GAST, *B.* **31**, 2728).

6. *Säuren $C_7H_{12}O_4$ (*S. 676—680*). Uebersicht: AUWERS, *A.* **292**, 134.

1) ****Heptandisäure, Normalpimelinsäure*** $CO_2H.(CH_2)_5.CO_2H$ (*S. 676*) *B.* Entsteht neben Oxalsäure und anderen Säuren bei der Oxydation von Ricinusöl durch Salpetersäure (GAUTTER, HELL, *B.* **17**, 2213). Man verdampft die saure Flüssigkeit zur Krystallisation, filtrirt die abgeschiedenen Säuren ab und neutralisirt die syrupförmigen Mutterlaugen mit $CaCO_3$. Die Lösung der Calciumsalze wird eingedampft und das auskrystallisirte Salz mit HCl und Aether behandelt. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden behufs ihrer Trennung einer abwechselnden Behandlung mit Wasser und Aether unterworfen. — Beim Behandeln von Cyclohexanon(2)-Carbonsäureester(1) $C_7H_9O_3.C_2H_5$ oder von Guajacolcarbonsäureester mit Natrium und Fuselöl (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 266). — Aus Piperylendicarbonsäure durch energische Reduction in ätzalkalischer Lösung mit Natriumamalgam (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1550). Durch mehrstündiges Erhitzen von Ketooxypimelinsäureester mit rauchender Jodwasserstoffsäure + rothem P auf 200° (WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 626). — *Darst.* In ein siedendes Gemenge von 10 g Natrium und 50 g Fuselöl tröpfelt man allmählich die Lösung von 5 g Salicylsäure

in 100 g Fuselöl. Ist alles Natrium gelöst, so trägt man noch stückweise 7—10 g Natrium ein, und lässt die Temperatur nicht über 170° steigen. Man kühlt auf 100° ab, schüttelt mit wenig Wasser, fällt die eingedampfte wässerige Schicht durch HCl, und schüttelt mit Aether aus (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 260). Die mitgefällte Salicylsäure entfernt man durch Schütteln der Lösung der rohen Säure in Soda mit $KMnO_4$-Lösung in der Kälte, oder man stellt die Ester dar und entfernt Salicylsäureester durch verdünnte Natronlauge.

Kp_{100}: 272°. Kp_{50}: 251,5°. Kp_{15}: 223°. Kp_{10}: 212° (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* **22**, 218). 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 20°: 5 Thle. Säure (LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 999). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00323 (SMITH; vgl. WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 491; BETHMANN, *A.* **275**, 360). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht Cyclohexanon $C_6H_{10}O$.

Trennung der Pimelinsäure von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 562.

* $Ca.C_7H_{10}O_4$. Hält 1 Mol. H_2O (MAGER, *A.* **275**, 361).

* **Diäthylester** $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 676*). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* **31**, 1846.

2,6-Dibrompimelinsäure $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_2.(CH_2.CHBr.CO_2H)_2$. *B.* Durch Bromirung von Pimelinsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 659). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 140—142°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in $CHCl_3$, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Natriumäthylat erzeugt Cyclopenten(1)-dicarbonsäure(1,2).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = C_7H_8Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{28}: 224° (corr.). Kp_{36}: 230° (corr.) (W.).

2,3 (?)-Dibrompimelinsäure (Dihydropiperylendicarbonsäure-Dibromid) $C_7H_{10}O_4Br_2 = CO_2H.(CH_2)_3.CHBr.CHBr.CO_2H$? *B.* Aus der Dihydropiperylendicarbonsäure (Schmelzp.: 120—121°) (S. 333) durch Bromdampf (W., *B.* **31**, 1550). — Farblose, glänzende Spiesse (aus conc. Ameisensäure). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3,4(?)-Dibrompimelinsäure (Dihydropiperylendicarbonsäure-Dibromid) $C_7H_{10}O_4Br_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$? *B.* Aus der Dihydropiperylendicarbonsäure (Schmelzp.: 91°) durch Bromdampf (W., *B.* **31**, 1549). — Prismen (aus conc. Ameisensäure). Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2,3,4,5-Tetrabrompimelinsäure, Piperylendicarbonsäure-Tetrabromid $C_7H_8O_4Br_4 = CO_2H.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Piperylendicarbonsäure und Brom (W., *B.* **28**, 3290). — Wärzchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol, Ligroïn und kaltem Wasser.

2) * ***2-Methylsäure-Hexansäure(1), Butylmalonsäure*** $CH_3.(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$ (*S. 676*). Schmelzp.: 98,5° (MASSOL, *Bl.* [3] **21**, 277). 100 ccm wässeriger Lösung enthalten bei 0°: 11,6 Thle., bei 50°: 79,3 Thle. Säure (M., LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 1000). Lösungswärme und Neutralisationswärme: M., *Bl.* [3] **21**, 277. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,103 (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 449).

3) * ***3-Methylsäure-Hexansäure(1), Propylbernsteinsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 677*). *B.* Durch Reduction von Aethylcitraconsäure, Aethylmesaconsäure oder Aethylitaconsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 188). — 100 Thle. kaltes $CHCl_3$ lösen 2,83 Thle. Säure (HJELT, *B.* **26**, 1926). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. K: 0,0089 (WALDEN, *B.* **24**, 2036).

Monobrompropylbernsteinsäuren $C_7H_{11}O_4Br$. a) ***Aethylcitrabrombrenzweinsäure*** $CO_2H.CH_2.CBr(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Aethylcitraconsäure wird mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 6 Stunden erhitzt (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 194). — *Darst.* Aus Aethylcitraconsäureanhydrid und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49). Das Gemisch wird mit HBr gesättigt (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Harte, warzenförmige Krystalle. Schmelzp.: 119° (F., GL.); 122—123° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Chloroform.

b) ***Aethylitabrombrenzweinsäure.*** *B.* Man lässt Aethylitaconsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure stehen (F., GL., *A.* **304**, 193). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146° unter HBr-Abspaltung. Leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Geht beim Kochen mit Wasser in Aethylparaconsäure über.

Dibrompropylbernsteinsäure, 3,4-Dibrom-3-Methylsäure-Hexansäure(1), Aethylitadibrombrenzweinsäure $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aethylitaconsäure wird mit Chloroform und der berechneten Menge Brom im Rohr auf 70° erhitzt (7 Stunden) und die bromirte Säure mit Benzol von unveränderter Itacon

säure getrennt (F., GL., *A.* **304**, 190). — Kleine Krystallwarzen. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in warmem Benzol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn.

5) * ***3-Aethylpentandisäure, β-Aethylglutarsäure,*** $CH_3.CH_2.CH(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 677*). *B.* Durch Erhitzen von 5 g β-Acetylglutarsäureanhydrid mit 30 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 1 g rothem Phosphor auf 175° (EMERY, *A.* **295**, 126). — Schmelzpunkt: 73° (E.). — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag.

7) * ***2-Methyl-3-Methylsäure-Pentansäure(5), Isopropylbernsteinsäure*** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 677*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Schmelzen von d-Camphersäure mit Aetzkali oder Aetznatron {HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **145**, 207;} MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2152; CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 22). Beim Eintragen während 2 Stunden von 105 g $KMnO_4$ in 5%iger Lösung in die siedende Lösung von 10 g Tetrahydrocarvon (oder von 3-Methoäthylheptanon(6)-Säure(1), siehe S. 250) in 50 Thle. Sodalösung (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 36). Durch Reduction von Teraconsäure (S. 331), Dimethyl-4-Citraconsäure oder -Mesaconsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, KRAFFT, *A.* **304**, 206). Aus Amylenbromid, das aus käuflichem Amylen vom Kp: 29—35° dargestellt ist, durch Behandlung mit KCN und Verseifung (in sehr geringer Menge) (AUWERS, MAYER, *A.* **298**, 150, 177). Aus Isocaprolacton (S. 227) durch Erhitzen mit KCN und Verseifen des entstehenden Nitrils (BLAISE, *C. r.* **124**, 90). — *S. 677, Z. 21—20 v. u.: Die Angaben von Krafft und Nördlinger beziehen sich auf Normal-Pimelinsäure und sind daher hier zu streichen.* Schmelzp.: 116—117° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 274); 118° (M., T., BL.); 116° (A., M.); 115—116°, geht beim Schmelzen langsam in das Anhydrid über (CR., P.). Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und lauwarmem Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen K: 0,0075 (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 457). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terebinsäure (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 527).

α-Brom-α-Isopropylbernsteinsäure $C_7H_{11}O_4Br = \begin{matrix} C_3H_7.CBr.CO_2H \\ \vdots \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Dimethylcitraconsäureanhydrid und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49); das Gemisch wird mit HBr-Gas gesättigt (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — Schmelzp.: 152° (Zersetzung). Zersetzt sich mit Wasser von 60—70° zu einer furchtbar riechenden, flüchtigen Säure. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht α-Isopropylacrylsäure.

8) * ***2-Methyl-3-Methylsäure-Pentansäure(1), s-Methyläthylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 678*) *B.* Durch Verseifen des aus Citraconäthylester, C_2H_5J und Zink erhaltenen Productes vom Kp 235—237° (MICHAËL, *B.* **29**, 1791). Ein Gemisch der stereoisomeren Säuren entsteht aus dem Tricarbonsäureester (Kp_{16}: 154—164°), den man aus Natriummethylmalonester und α-Brombuttersäureester gewinnt, durch Verseifen mit H_2SO_4. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die fumaroïde Säure leicht rein. Die Mutterlauge enthält neben Säuren der Glutarsäurereihe, von denen man durch Destillation der Anhydride im Vacuum trennt, die maleïnoïde Säure, welche von der anhaftenden fumaroïden Säure in Form des Calciumsalzes getrennt wird (AUWERS, *A.* **292**, 140; A., FRITZWEILER, *A.* **298**, 154).

a) * ***Fumaroïde Säure*** (*S. 678*). Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, sehr wenig in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 3 Thle. Säure. K: 0,0213 (A., FR.; vgl. auch WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 463). — Salze: Eine 5%ige Lösung des Natriumsalzes giebt mit $CaCl_2$ in der Kälte keinen Niederschlag, in der Hitze würfelförmige Krystalle, die in der Kälte wieder verschwinden. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Derbe Blättchen, aus der heissen Lösung wasserfrei gewonnen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser.

b) * ***Maleïnoïde Säure*** (*S. 678*) (A., FR., *A.* **298**, 159). Haarfeine, sternförmig geordnete, glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 101—102°. Spaltet bei 160° Wasser ab. Leicht löslich in allen organischen Mitteln ausser Ligroïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 15,6 Thle. Säure (A., FR., vgl. auch WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 463). K: 0,0212. Lagert sich mit Salzsäure bei circa 220° reichlich in die fumaroïde Säure um. — Salze: Eine 5%ige Lösung des Na-Salzes giebt mit $CaCl_2$ in der Kälte einen weissen dicken Niederschlag, der in der Wärme nicht verschwindet. — *$Ca.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. In der Hitze etwas schwerer in Wasser löslich, als in der Kälte.

9) * ***2-Methylsäure-3-Methyl-Pentansäure(1), Secund. Butylmalonsäure*** $C_2H_5.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$ (*S. 678*). * **Diäthylester** $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 678*) (KULISCH, *M.* **14**, 562).

10) * ***2,4-Dimethylpentandisäure, s-Dimethylglutarsäure*** $CH_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$ (*S. 678*). *B.* Bei $5^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 130—135° von 2,4-Dimethylpentanol(3)-

Disäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (REFORMATSKY, *B.* **28**, 3264). *Ein schwer trennbares Gemisch der fumaroïden und maleïnoïden Form — früher als maleïnoïde Form vom Schmelzp. 102—104° bezeichnet — entsteht beim Kochen des Esters $C_2H_5O.CO.CH(CH_3).CH_2.C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$ (dargestellt aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester) mit verdünnter Schwefelsäure (Bischoff, Mintz, B.* **23**, *649;* **24**, *1046; Auwers, Jackson, B.* **23**, *1611; A., Köbner, B.* **24**, *1930; A., Thorpe, A.* **285**, *310); ebenso wenn man Methacrylsäureester mit Methylmalonsäureester und Natriumäthylat versetzt und das Product mit verdünnter Salzsäure verseift (A., K., B.* **24**, *1936).* Auch unter den Zersetzungsproducten des Einwirkungsproductes von α-Bromisobuttersäureester auf Natrium-α-Cyanpropionsäureester durch alkoholisches Kali (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 428; **69**, 268; AUWERS, OSWALD, *A.* **285**, 298) finden sich beide Modificationen. Ueberwiegend maleïnoïde Säure entsteht dagegen durch {Einwirkung von Methylenjodid auf Natrium-α-Cyanpropionsäureester und Verseifung des Condensationsproductes mit Salzsäure (ZELINSKY, *B.* **22**, 2823).}

S. 678, Z. 16—13 und 9—6 v. u. ist zu streichen

a) ***Maleïnoïde Form.*** *B.* Siehe oben. Man behandelt das Gemisch der beiden Modificationen mit Acetylchlorid und gewinnt aus dem entstandenen Anhydrid die maleïnoïde Form durch Kochen mit Wasser. — Trikline (KRAATZ, *A.* **285**, 328) Krystalle. Schmelzp.: 128°. K: 0,0052 (SZYSZKOWSKI, *Ж.* **28**, 673; *Ph. Ch.* **22**, 180; vgl. auch WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 487). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4,1 Thle., bei 25° 4,9 Thle. (AUWERS, THORPE). Geht bei der Destillation theilweise in die fumaroïde Säure über. Wird von Acetylchlorid, schon in der Kälte, in das Anhydrid übergeführt. Wandelt sich beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° theilweise in die fumaroïde Form um. Verhält sich gegen Brom, wie die fumaroïde Form: es entsteht anfangs Dibromdimethylglutarsäureanhydrid, dann Dibromdimethylglutarsäure nebst 2 Säuren $C_7H_9BrO_4$. — $Ag_2C_7H_{10}O_4$.

* **Anhydrid** $C_7H_{10}O_3$ (*S. 678*). *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Lösung der maleïnoïden Säure in Soda (AUWERS, *B.* **31**, 2113). — Monokline (KRAATZ, *A.* **285**, 338) Prismen. Kp: 272°.

b) ***Fumaroïde Form.*** *B.* Siehe oben. Bleibt bei der Digestion des Gemisches beider Modificationen mit Acetylchlorid unverändert. — Flache Nadeln oder monokline Prismen (KRAATZ, *A.* **285**, 323). Schmelzp.: 140—141°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4,4 Thle. und bei 25° 5,6 Thle. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. K: 0,0058 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 180); 0,00593 (PAUL, *A.* **285**, 324). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Bei längerem Kochen an der Luft entsteht das Anhydrid der maleïnoïden Form. Erhitzen mit HCl auf 200° bewirkt die Umwandlung in die maleïnoïde Säure theilweise. — $Ca(C_7H_{11}O_4)_2$. Flockiger Niederschlag (A., TH.). — $Ag_2.\bar{A}$. Das neutrale Salz ist schwerer in Wasser löslich als das Salz der maleinoïden Säure.

Der Methylen- und der Aethylen-Ester zerfallen bei der Destillation im Vacuum in das Anhydrid und Formaldehyd, bezw. Aethylenoxyd (A., *A.* **292**, 203).

2,4-Dibromdimethylglutarsäure $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_2[CBr(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. fumaroïder oder maleïnoïder Dimethylglutarsäure oder eines Gemisches beider Säuren 10 Stunden lang mit 7—9 Thln. Brom und getrocknetem rothem Phosphor (2 At.-Gew. auf 3 Mol.-Gew. Säure) auf 80—90° (AUWERS, KAUFMANN, *B.* **25**, 3233). Man verdunstet das überschüssige Brom und lässt den öligen Rücksand stehen, bis er erstarrt. Die erhaltene Krystallmasse kocht man wiederholt mit Benzol aus, welches eine Säure $C_7H_9BrO_4$ (Schmelzp.: 112°) aufnimmt. Dem Rückstand entzieht kalter Aether hauptsächlich Dibromdimethylglutarsäure. Die ätherische Lösung verdunstet man zur Trockne, behandelt den Rückstand abermals mit wenig Aether und krystallisirt die durch den Aether ausgezogene Säure aus viel siedendem Benzol um. — Kurze, glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. — Zerfällt mit Wasser in der Kälte in 2 isomere Säuren $C_7H_9BrO_4$ und HBr, in der Hitze entsteht nur die bei 197° schmelzende Säure $C_7H_9BrO_4$. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entstehen zwei Dioxydimethylglutarsäuren.

***Anhydrid** $C_7H_8O_3Br_2$ (*S. 678, Z. 5 v. u.*). *B.* Aus der 2,4-Dibromdimethylglutarsäure und Acetylchlorid (AUWERS, KAUFMANN, *B.* **25**, 3240). — Schmelzp.: 94—95°. — Beim Kochen mit Wasser entsteht die Säure $C_7H_9BrO_4$ (Schmelzp.: 197°).

11) ****Isopimelinsäure, 3-Methyl-3-Methylsäure-Pentansäure(1), a-Methyläthylbernsteinsäure*** (AUWERS, *A.* **298**, 149) $CH_3.C(C_2H_5).CO_2H$ / $CH_2.CO_2H$ (*S. 678*). *Darst.* Das Gemisch von Tricarbonestern (Kp_{15}: 135—160°), welches aus α-Brommethyläthylessigsäuremethylester und Na-Malonester durch Umsetzung in Xylollösung erhalten wird, wird mit

mässig verdünnter Schwefelsäure verseift, die erhaltenen Dicarbonsäuren auf 200° erhitzt; dabei geht die Methyläthylbernsteinsäure in ihr Anhydrid über, die homologen Glutarsäuren nicht. Das Anhydrid wird durch Destillation im Vacuum und unter gewöhnlichem Druck gereinigt (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 166; vgl. AUWERS, *A.* **292**, 154, 182). — Wasserhelle, glänzende Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 103—104°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Wasser und Eisessig. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 15,4 Thle. Säure. Schwer löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in Ligroïn. — K: 0,0095 (A., FR., vgl. auch WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 492). Spaltet bei 190—200° Wasser ab. — Salze (A., FR.): *Ca-Salz, die Angaben von SCHAD ergeben richtig berechnet $Ca.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. — $Sr.C_7H_{10}O_4 + 2H_2O$. — $*Cd.C_7H_{10}O_4 + 2H_2O$. — $*Ni.C_7H_{10}O_4$ wurde mit wechselndem Wassergehalt gefunden. — $*Cu.C_7H_{10}O_4$ wurde nur wasserfrei erhalten.

*Anhydrid $C_7H_{10}O_3$ (*S. 679*). *Darst.* Aus der Säure bei 200° im Luftstrom (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 170). — Schwach gelbgefärbtes Oel. Kp_{765}: 239—245°.

12) ****Metapimelinsäure*** (*S. 679*) ist unreine Isopimelinsäure (vgl. AUWERS, *A.* **292**, 153).

13) ****3,3-Dimethylsäure-Pentan, Diäthylmalonsäure*** $(C_2H_5)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 679*). Molekulare Verbrennungswärme: 832,9 Cal. (STOHMANN u. s. w., *J. pr.* [2] **49**, 114). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,74 (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 451). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. — Das Kaliumsalz des Monoäthylesters liefert bei der Elektrolyse eine Verbindung $C_{14}H_{26}O_4$ (s. u.), Tetraäthylbernsteinsäureester und Aethylcrotonsäureester.

Verbindung $C_{14}H_{26}O_4$. *B.* Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Diäthylmalonsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* **274**, 51). Man schüttelt die wässerige Lösung mit Aether und fractionirt das in den Aether übergegangene Oel im Vacuum. — Oel. Kp_{12}: 170°. $D^{13,5}_4$: 1,0082. Mischbar mit Alkohol und Aether. — Zerfällt beim Erhitzen mit HBr in C_2H_5Br und einen Körper $C_{12}H_{20}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{12}H_{20}O_3 = \begin{matrix}(C_2H_5)_2C - C(C_2H_5)_2 \\ CO.O.CO\end{matrix}$ (?). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 110° von 10 g der Verbindung $C_{14}H_{26}O_4$ (s. o.) mit dem gleichen Vol. Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) (BROWN, WALKER, *A.* **274**, 52). Man destillirt den mit Natronlauge neutralisirten Röhreninhalt im Dampfstrom. — Campherartig riechende, monokline (MARSCHALL, *A.* **274**, 54) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84,5°. Mässig löslich in Aether, kaltem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Wird von Natronlauge nicht verändert.

14) ****2-Methylsäure-4-Methylpentansäure(1), Isobutylmalonsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 679*). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,09 (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 450).

15) ****2,3-Dimethyl-2-Methylsäure-Butansäure(1), Methylisopropylmalonsäure*** $(CH_3)_2CH.C(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 679*). ***Diäthylester** $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 679*). *B.* Man versetzt 345 g Malonsäureester mit der Lösung von 46 g Natrium in 500 g absoluten Alkohol, fügt 260 g Isopropylbromid hinzu und erhitzt, anfangs gelinde (PERKIN, *Soc.* **69**, 1477). — Flüssig. Kp: 217—222°.

16) ****Trimethylbutandisäure, Trimethylbernsteinsäure*** $(CH_3)_2C(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 679*). *B. Entsteht neben Dimethylglutarsäure (Auwers, Oswald, A. **285**, 286) beim Erhitzen des Einwirkungsproductes von α-Bromisobuttersäureester auf Natrium-α-Cyanpropionsäureester mit verd. Schwefelsäure (Zelinsky, Besredka, B. **24**, 468)* oder mit alkoholischem Kali (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 427). Man krystallisirt das Product wiederholt aus Benzol + Ligroïn um. — Bei mehrstdg. Kochen von Cyantrimethylpropionsäure mit conc. Salzsäure (B., P.). — Durch Einwirkung von CH_3J auf Natrium-αα-Dimethyl-α'-Cyanbernsteinsäurediäthylester und darauf folgende Verseifung (BONE, *P. Ch. S.* Nr. 202). — Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium und Bromisobuttersäureester auf Methylmalonsäureester, gelöst in Benzol (B., P.). — Bei langsamer Destillation von Camphoronsäure (BREDT, *A.* **292**, 109; AUWERS, OSWALD, *A.* **285**, 299). Bei der Oxydation von Camphersäure mit Chromsäuregemisch (KÖNIGS, *B.* **26**, 2338), von Campher mit HNO_3 (BREDT, *B.* **27**, 2093). Aus der „Balbianoschen Säure" $C_8H_{12}O_5$ (aus Camphersäure) durch HBr bei 140° oder durch Phosphorhalogenide (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **6** II, 3; *B.* **30**, 1902). Aus Camphoransäure oder β-Oxycamphoronsäure durch schmelzendes Kali (BREDT, *A.* **299**, 139). — *Darst.* Aus dem rohen Gemisch von Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure, welches aus Camphoronsäure durch Erhitzen mit Brom und darauf folgende Behandlung mit Wasser entsteht, durch Schmelzen mit Kali (BR.). — Trimetrische (FOCK, *A.* **292**, 117) Prismen. Schmelzp.: 152° (AUWERS, *A.* **292**, 142). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 9,57 Thle. (A., O.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Essigäther, unlöslich in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Elektrisches Leitvermögen K: 0,0304 (PAUL, *A.* **285**, 250). — Salze:

Auwers, Oswald, *A.* **285**, 307. — $Ca.C_7H_{10}O_4 + 3H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. Krystallisirt in der Hitze mit $1H_2O$ (Bredt, *A.* **292**, 114). — Ba.Ā. + H_2O. — Zn.Ā. Mikroskopische Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, wird daraus beim Kochen ausgefällt. — Pb.Ā + H_2O. Krystallinischer Niederschlag. — Cu.Ā + $1H_2O$ und + $2H_2O$. Blauweisser Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$.

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *B.* Entsteht neben Isobuttersäure beim Erhitzen von 2,3,3-Trimethylpentanon(4)-Disäure auf 170—220° (Mahla, Tiemann, *B.* **28**, 2161). — Schmelzp.: 38,5° (Bone, Perkin, *Soc.* **67**, 428; Auwers, *A.* **292**, 142; vgl. Bredt, *A.* **292**, 116). Kp_{746}: 227°. Kp_{15}: 106—107° (Auwers, Oswald).

Chlortrimethylbernsteinsäure $C_7H_{11}O_4Cl = (CH_3)_2C(CO_2H).CCl(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{19}O_4Cl = C_7H_9ClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* 10 g Oxytrimethylbernsteinsäureester werden in 50 g Chloroform gelöst und mit 9,5 g PCl_5 auf 83° erwärmt. Nach beendeter Reaction wird mit Soda gewaschen und im Vacuum fractionirt (Komppa, *C.* **1898** II, 1168). — Farblose, leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. — Kp_{12}: 114,5—115,5°.

17) ***β-Pimelinsäure*** *(S. 680) ist gleich normaler Pimelinsäure, Hptw. Bd. I, S. 676 und Spl. S. 296.*

18) ***γ-Pimelinsäure, 3-Methylhexandisäure, β-Methyladipinsäure** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ (*S. 680*). a) ****Rechtsdrehende Säure, d-Säure.*** *B.* Bei der Oxydation von 2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure(8) mit $KMnO_4$, bei 100° (Baeyer, Oehler, *B.* **29**, 30). Beim Erwärmen von Oxymenthylsäure (S. 249) mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung (Beckmann, Mehrländer, *A.* **289**, 378). Bei der Oxydation von Menthon (*s. Hptw. Bd. III, S. 478*) mit $KMnO_4$-Lösung (von 4%) (Manasse, Rupe, *B.* **27**, 1818). Bei der Oxydation von Citronellal (*Hptw. Bd. III, S. 474*) oder Citronellsäure (S. 204) erst mit $KMnO_4$ und dann mit $CrO_3 + H_2SO_4$ (Tiemann, Schmidt, *B.* **29**, 908; vgl. Semmler, *B.* **26**, 2257). Man versetzt 100 g Pulegon (*Hptw. Bd. III, S. 509*) mit einer verdünnten Lösung von 210 Thln. $KMnO_4$ (Semmler, *B.* **25**, 3516). Bei der Oxydation von Isopulegol (T., Schm., *B.* **30**, 25). — *Darst.* Man trägt allmählich 40 Thle. $KMnO_4$, gelöst in 1000 Thln. Eiswasser, unter Umschütteln, in 20 Thle. Citronellal + 1000 Thle. Eiswasser ein, und erhitzt die filtrirte Lösung mit 40 Thln. $K_2Cr_2O_7$ + 50 Thln. H_2SO_4 (T., Schm., *B.* **29**, 908). Man entfernt nebenbei entstandenes Aceton durch Destillation mit Wasserdampf, befreit durch Soda von Chromverbindungen und behandelt die Lösung in der Wärme mit $KMnO_4$. Zur Reinigung wird das Kupfersalz dargestellt. — Krystalle (aus $CHCl_3$ + Benzol). Schmelzp.: 84,5° (Semmler). Schmelzp.: 93—94,5°; die erstarrte Probe schmilzt, sofort wieder erhitzt, bei 84,5° (Wagner, *B.* **27**, 1642). Schmelzp.: 89° (B., O.). $Kp_{14,5}$: 210—212° (Semmler). — Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. Für eine Lösung von 5 g in 10 g Alkohol (von 94%) ist $[\alpha]_D$: +2° (S.). Für die wässerige Lösung ist bei c = 2,5 $[\alpha]_D$: +8,42° (M., R.). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00397 (Franke, *B.* **27**, 182; vgl. auch Walden, *Ph. Ch.* **8**, 491). — Liefert kein Anhydrid. Mit Phenylcarbonimid entsteht das Derivat $C_5H_{10}(CO.NH.C_6H_5)_2$. $KMnO_4$ oxydirt zu 3-Methylhexanol(3)-disäure-Anhydrid $C_7H_{10}O_4$. Bei der Destillation mit Natronkalk entsteht 1-Methyl-3-Ketopentamethylen $C_6H_{10}O$. — $Ba.C_7H_{10}O_4$. Pulver. — $Cu.C_7H_{10}O_4$. Weissgrüner Niederschlag; blaugrüne Prismen. — $*Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Aetherisch riechendes Oel. Kp_{10}: 126,5°. D^{20}: 1,001 (Semmler). Molekularbrechungsvermögen: 56,15. $[\alpha]_D$: bei verschiedener Temperatur: Guye, Aston, *C. r.* **124**, 196.

Dipropylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp_{25}: 156°. D^{20}: 0,964. Brechungsvermögen: Freundler, *Bl.* [3] **13**, 824. $[\alpha]_D$ bei verschiedener Temperatur: Guye, Aston, *C. r.* **124**, 196.

Diisobutylester $C_{15}H_{28}O_4 = C_7H_{10}O_4.[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Kp_{15}: 169—171°. D^{18}: 0,947. Brechungsvermögen: Freundler.

Chlorid $C_7H_{10}O_2.Cl_2$. Flüssig. Kp_{10}: 117—119°. D^{20}: 1,2201. n_D: 1,4709 (S., *B.* **26**, 774).

b) ***Linksdrehende Säure, l-Säure.*** *B.* Bei der Oxydation von l-Citronellal erst mit $KMnO_4$, dann mit CrO_3 (Tiemann, Schmidt, *B.* **29**, 923). — Schmelzp.: 84,5°. Die wässerige Lösung von 33% dreht im 1-dm-Rohr 2° nach links.

c) ***Inactive Säure.*** *B.* Aus 1 Thl. d- und 1 Thl. l-β-Methyladipinsäure (Tiemann, Schmidt, *B.* **29**, 923). Bei der Oxydation von i-Citronellol (aus Pelargoniumöl) (T., Sch., *B.* **29**, 925). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 93—94°.

α,α¹-Dibrom-β-Methyladipinsäure $C_7H_{10}O_4Br_2 = CO_2H.CHBr.CH(CH_3).CH_2.CHBr.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = C_7H_8O_4Br_2(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Bromiren von β-Methyladipinsäure mit Brom und Phosphor und Eintragen des Productes in Alkohol (Willstätter, v. Sicherer, *B.* **32**, 1291). — Oel. Kp_9: 182—183°. Kp_{24}: 202—204° (Faden i. D.).

19) ***2-Methylhexandisäure, α-Methyladipinsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).C_3H_6.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Methylbutantetracarbonsäure im Vacuum (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 115). Beim Destilliren des Triäthylesters der 2-Methyl-2-Methylsäure-Hexandisäure im Vacuum (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 278). — Warzen. Schmelzp.: gegen 64°. Aeusserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Kp_{28}: 216—220°. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Bernsteinsäure. — Ag.Ā. Niederschlag.

20) ***3-Methylsäure-Hexansäure(6), α-Aethylglutarsäure*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Vol. α-Aethylcarboxyglutarsäuretriäthylester (aus Natriummalonsäureester und β-Jodpropionsäureester) mit 1 Vol. conc. Salzsäure und 1 Vol. Wasser (AUWERS, TITHERLEY, *A.* **292**, 144, 214). Durch Reduction von α-Aethylidenglutarsäure mit Na-Amalgam (FICHTER, EGGERT, *B.* **31**, 1999). — Grosse Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 60,5°. Kp: 250—260° unter geringer Anhydridbildung. Kp_{30}: 194—196°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Elektrische Leitfähigkeit K: 0 005852.

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. Oel. Kp: 275° (AUWERS).

Bromäthylglutarsäure, 2-Brom-3-Methylsäure-Hexansäure(6) $C_7H_{11}O_4Br = CH_3.CHBr.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von α-Aethyliden- oder α-Vinylglutarsäure in Eisessig-Bromwasserstoff (FICHTER, EGGERT, *B.* **31**, 2000). — Halbkugelige Aggregate aus Petroleumäther. Schmelzp.: 88—89°.

Dibromäthylglutarsäure, 2,3-Dibrom-3-Methylsäure-Hexansäure(6) $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_3.CHBr.CBr(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus α-Aethylidenglutarsäure und Brom in CS_2 (FICHTER, EGGERT, *B.* **31**, 2000). — Glänzende Nadeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 157—160°. Geht beim Kochen mit Wasser in γ-Brom-γδ-Hexensäure (S. 197) über.

21) ***2,2-Dimethylpentandisäure, a-Dimethylglutarsäure, αα-Dimethylglutarsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. Zur Constitution vgl.: BLAISE, *C. r.* **128**, 676. — *B.* Durch Behandeln von 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6) mit alkalischer Bromlösung (neben $CHBr_3$ oder CBr_4) (TIEMANN, *B.* **28**, 2176; PERKIN, *Soc.* **73**, 846). Bei der Oxydation von β-Dioxydihydrocampholensäure mit überschüssigem Chromsäure-Gemisch (T., *B.* **30**, 254). Entsteht neben 4,4-Dimethylhexanon(5)-Säure bei der Oxydation von Isocampherphoron mit $KMnO_4$ (T., *B.* **30**, 257). Entsteht neben Isocamphoronsäure (s. d.) u. s. w. bei der Oxydation von β-Campholensäure mit Salpetersäure (D: 1,27) (T., *B.* **30**, 260). Bei der Oxydation des Jonons durch $KMnO_4$ (T., *B.* **31**, 862). Aus Isolauronolsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,20) in der Wärme in guter Ausbeute neben CO_2 und wenig Oxalsäure (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 284; BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 623). Bei der Oxydation von 1,1,2-Trimethyl-Δ^3-Cyclopenten (s. S. 28) mit alkalischer Bromlösung (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 703). Aus Monochlorisobutylessigsäureäthylester durch Behandlung mit Cyankalium und darauf folgende Verseifung (MONTEMARTINI, *G.* **28** II, 294). — Wollige, feine Nadeln (aus conc. Salzsäure). Schmelzp.: 84° (P., BLAISE); 84—85° (BLANC). Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. — Wird von HNO_3 u. s. w. zu 2,2-Dimethylbutandisäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht neben dem Anhydrid das γ-Isocaprolacton (T., *B.* **29**, 3021). Das Monamid, welches aus dem Anhydrid durch Addition von NH_3 entsteht, wird durch Natriumhypobromit in γ-Amino-αα-Dimethylbuttersäure übergeführt (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 629). — $C_7H_{11}O_4.NH_4$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser (BLAISE). — $C_7H_{11}O_4.K$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{10}O_4.Ca + 3H_2O$. — $C_7H_{10}O_4.Pb$. Weisse Flocken. — $C_7H_{10}O_4.Cu$. Blaugrüner Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser.

Dimethylester $C_9H_{16}O_4 = C_7H_{10}O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 215—216° (BLAISE).

Monoäthylester $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2C(CO_2H).(CH_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Na-Salz entsteht aus dem Anhydrid und $NaO.C_2H_5$ (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 719). — Oel. — $Na.C_9H_{15}O_4$. Prismen (aus Alkohol).

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Kp: 235—236° (BLAISE).

Diamylester $C_{17}H_{32}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_5H_{11})_2$. Kp: 287—291° (unter geringer Zersetzung) (BLAISE).

Chlorid $C_7H_{10}O_2Cl_2$. Kp_{35}: 135—137° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 627).

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *B.* Aus der Säure durch Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **73**, 847). — Schmelzp.: 38° (P.); 38—39° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 626). Kp gegen 265° (P.). Kp_{25}: 158—160° (BL.).

22) ***2,3-Dimethylpentandisäure, αβ-Dimethylglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von αβ-Dimethyl-α-Oxyglutarsäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 280). Entsteht neben α-Methyladipinsäure beim Destilliren der Säure, welche durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Natriummethylmalonester und darauffolgende Verseifung erhalten wird, im Vacuum (M.).

— Syrup. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Bernsteinsäure. — Ag_2A. Krystallinischer Niederschlag. — Das **Anhydrid** ist flüssig.

23) ***3,3-Dimethylpentandisäure, ββ-Dimethylglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3,3-Dimethyl-2-Methylsäurepentandisäure(2) auf 190° (GOODWIN, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. **136**, 65; P., *Soc.* **69**, 1472). Der Aethylester entsteht bei 12-stdg. Erhitzen auf 98° von 10 g Dimethylacrylsäureester mit 12,5 g Malonsäureester und 3,1 g Kalium, gelöst in 20 g absolutem Alkohol, und darauf folgende Verseifung der so entstandenen Tricarbonsäureester (AUWERS, *B.* **28**, 1131). Durch folgeweise Condensation von Cyanessigester mit ββ-Dimethylacrylsäureester und Verseifung des Additionsproductes (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 49). β-Chlorisovaleriansäureester wird mit Natriummalonsäureester umgesetzt, das Reactionsproduct verseift und destillirt (MONTEMARTINI, *G.* **28** II, 307). Aus Dimethylbutanolid entsteht durch Erhitzen mit KCN das Nitril der ββ-Dimethylglutarsäure (BLAISE, *C. r.* **126**, 1153). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ββ-Dimethylpropantetracarbonsäuretetraäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 205). — *Darst.* Durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethylhydroresorcin, bezw. dessen Bromderivat, $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.CO}>CHBr$ (neben Bromoform) (KOMPPA, *B.* **32**, 1423; VORLÄNDER, *B.* **32**, 1879). — Perlmutterglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 100° (Mo., L.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl-Gas gefällt. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,02206 (AUWERS, *A.* **292**, 146). Zerfällt mit Acetylchlorid, wie auch bei der Destillation, in Wasser und das Anhydrid. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Schweres Pulver.

Dimethylester $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2C(CH_2.COOCH_3)_2$. Oel. Kp_{15}: 103—104°. D^{20}_{20}: 1,0385 (KOMPPA, *B.* **32**, 1423).

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Kp_{15}: 127—128° (Faden i. D.). D^{20}_{20}: 0,9929 (KOMPPA, *B.* **32**, 1424). Kp_{755}: 241—243° (P.).

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid (PERKIN). Aus den Estern der Cyandimethylglutarsäure durch 12-stdg. Erhitzung mit 50%iger Schwefelsäure und nachfolgende Erwärmung mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 54). — Dünne Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 124—125° (P., TH.); 123° (L.). Kp_{25}: 181° (P., TH.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn.

α-Brom-ββ-Dimethylglutarsäure, 2-Brom-3,3-Dimethyl-Pentandisäure $C_7H_{11}O_4Br = CO_2H.CHBr.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. **Dimethylester** $C_9H_{15}O_4Br = C_7H_9BrO_4(CH_3)_2$. *B.* Wie der Aethylester (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 55). Kp_{20}: 172°.

Monoäthylester $C_9H_{15}O_4Br = CO_2H.CHBr.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Gleichzeitig mit dem Diäthylester (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 55). — Kp_{35}: 240°. Giebt durch Kochen mit alkoholischem Kali Caronsäure (s. S. 335), mit Natriumcarbonat das Lacton der α-Oxy-ββ-Dimethylglutarsäure.

Diäthylester $C_{11}H_{19}O_4Br = C_7H_9BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus ββ-Dimethylglutarsäureanhydrid durch PBr_5 und darauf folgende Behandlung mit Alkohol (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 54). — Farbloses Oel. Kp_{20}: 181°.

24) ***Säure*** $C_7H_{12}O_4$ (α-Methyladipinsäure [s. Nr. 19] oder β-Methyladipinsäure [s. Nr. 18]?). *B.* Beim Schütteln von 8 g Methylcyclohexanon(3) mit 23 g $KMnO_4$ und 4 g KOH, gelöst in 3/4 L. Wasser (WALLACH, *A.* **289**, 344). — Krystallinisch. Schmelzp.: 69°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Schwer löslich.

25) ***Dioxyhexahydrobenzoësäure*** $(OH)_2C_6H_9.CO_2H$, *s. Hptw. Bd. II, S. 1730.*

7. *Säuren $C_8H_{14}O_4$ (*S. 680—684*).

1) ****Korksäure, Oktandisäure*** $CO_2H.(CH_2)_6.CO_2H$ (*S. 680*). *B.* Bei der Oxydation ihres Doppelaldehydes mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Soda (BAEYER, *B.* **30**, 1964). Bei der Oxydation von Azelaon mit $KMnO_4$ (DERLON, *B.* **31**, 1962). — *Darst.*: MARKOWNIKOW, *B.* **26**, 3089; ETAIX, *A. ch.* [7] **9**, 384. Zur Trennung von Azelaïnsäure benutzt man am besten die verschiedene Löslichkeit der Mg-Salze in Wasser (GANTTER, HELL, *B.* **14**, 1552; DERLON, *B.* **31**, 1959). — Kp_0: 152,5° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1326). Destillirt nicht unzersetzt, sondern unter Anhydridbildung (ANDERLINI, *G.* **24** I, 475). 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 0,08, bei 20°: 0,16, bei 50°: 0,98 und bei 65°: 2,22 Thle. Korksäure (LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 999). Lösungswärme und Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] **17**, 745. K: 0,00299. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Zerfällt beim Destilliren mit Kalk in CO_2, H_2O, Suberon und etwas Benzol (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 562).

***Diäthylester** $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 681*). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* **31**, 1846.

Di-l-Amylester $C_{18}H_{34}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_5H_{11})_2$. Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Chlorid $C_8H_{12}O_2.Cl_2 = C_6H_{12}(COCl)_2$. Flüssig. Kp_{15}: 162—163° (nicht unzersetzt) (ETAIX, *A. ch.* [7] **9**, 386).

Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. *B.* Bei 8—10-stdg. Kochen von 1 Thl. Korksäure mit 7 bis 8 Thln. Acetylchlorid (ANDERLINI, *G.* **24** I, 475). — Krystallpulver. Schmelzp.: 62—63° (A.); 65—66° (ETAIX, *A. ch.* [7] **9**, 388).

* **2,7-Dibromkorksäure** $C_8H_{12}O_4Br_2 = CO_2H.CHBr.C_4H_8.CHBr.CO_2H$ (*S. 681*). *B.* Der Diäthylester entsteht durch Bromiren der Korksäure und Umsetzung des Rohbromids mit Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 665).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4Br_2 = C_8H_{10}Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{26}: 233—236° (corr.) (WILLSTÄTTER). Mit Natriumäthylat entstehen Diäthoxykorksäure und wenig Dioxykorksäure.

3) * ***n-Butylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Heptansäure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 682*). *B.* Durch Reduction von Propylcitraconsäure oder Propylmesaconsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, FICHTLER, *A.* **304**, 254).

4) * ***3,4-Dimethylsäure-Hexan, s-Diäthylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 682*). *B.* Die Diäthylester entstehen bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Aethylmalonsäure-Monoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* **274**, 45). Bei der *Bildung nach BISCHOFF und HJELT entsteht ausser den beiden stereoisomeren Säuren noch eine Säure (bezw. Säuregemisch) vom Schmelzp. 137° bis 142° (AUWERS, *A.* **309**, 323).

a) * ***Fumaroïde Form.*** Elektrisches Leitungsvermögen: BROWN, WALKER, *A.* **274**, 46.

b) * ***Maleïnoïde Form.*** Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 462; BROWN, WALKER, *A.* **274**, 47.

αβ-Dichlordiäthylbernsteinsäure $C_8H_{12}O_4Cl_2 = C_2H_5.CCl(CO_2H).CCl(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Aussetzen von Xeronsäureanhydrid (*Hptw. Bd. I, S. 721*) mit einer Lösung von Chlor in CCl_4 an die Sonne (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 340). — Syrup.

5) * ***5-Methyl-2-Methylsäure-Hexansäure(1), Isoamylmalonsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 683*). Schmelzp.: 98°. 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 38,5 Thle., bei 50°: 83,4 Thle. Säure (MASSOL, LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 1000). Neutralisationswärme: M., *C. r.* **127**, 526. — $K_2.C_8H_{12}O_4$. Wird erst beim Erhitzen auf 130° bis 135° im H-Strome wasserfrei erhalten. Bildungswärme: + 46,69 Cal. (M.).

Di-l-Amylester $C_{18}H_{34}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_5H_{11})_2$. Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327.

Chlorisonitroso-Isoamylmalonsäure, 5-Methyl-2-Methylsäure-5-Chlor-Hexanoxim(4)-Säure(1) $C_8H_{12}O_5NCl = (CH_3)_2CCl.C(:NOH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{20}O_5NCl = C_8H_{10}ClNO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandlung von gem.-Dimethylallylmalonsäureester mit Amylnitritlösung und rauchender Salzsäure unter Kühlung oder mit NOCl (IPATIEW, *Ж.* **30**, 391; **31**, 437; *C.* **1898** II, 660; **1899** II, 176). — Farblose Prismen vom Schmelzp.: 85—87°; unlöslich in Wasser, löslich in Benzol. Mit HCl einige Minuten erhitzt, reducirt die Verbindung FEHLING'sche Lösung.

6) * ***2-Methyl-4-Methylsäure-Hexansäure(1), α-Methyl-α'-Aethylglutarsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH(C_2H_5)CO_2H$ (*S. 683*). b) * ***Meso-Säure.*** Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 488.

7) * ***2-Methyl-4-Methylsäure-Hexansäure(6), Isobutylbernsteinsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 683*). *B.* Durch Hydrolyse von Acetylisobutylbernsteinsäureäthylester mit verdünnter Salzsäure. Durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf Isobutylnatriummalonsäureester, Verseifung und CO_2-Abspaltung. Aus Isobutyllävulinsäure durch Oxydation mit Kaliumhypobromit (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 50, 63). Aus Isopropylita-, citra- oder -mesaconsäure durch Reduction mit Natriumamalgam (FITTIG, BURWELL, *A.* **304**, 270). Durch Erwärmen von Isobutyläthantricarbonsäure auf 160° (FITTIG, THRON, *A.* **304**, 285; HJELT, *B.* **32**, 529). — Prismatische rhombische Krystalle. Schmelzp.: 107—108° (F., B.); 109° (B., P.); 105° (aus Benzol); 107° (aus Wasser) (HJ.). Leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, schwer in Chloroform. Verliert bei 150° Wasser (B., P.). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: WALDEN, *B.* **24**, 2037. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Isopropylisoparaconsäure. — $Ca.(C_8H_{12}O_4)$. Leicht löslich. — $Ba.(C_8H_{12}O_4)$. Schwer löslich (HJ.).

Das Anhydrid ist flüssig (HJ.).

8) ***2,5-Dimethylhexandisäure** (α,α'-**Dimethyladipinsäure**)* $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 683*). *B.* Die beiden stereoisomeren Säuren entstehen beim Erhitzen von 2,5-Dimethyl-2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure auf 180° (KITZING, *B.* **27**, 1580) oder beim Erhitzen des Tetraäthylesters dieser Säure mit verdünnter Schwefelsäure (LEAN, *Soc.* **65**, 1005). — Acidität der sauren Salze beider Modificationen: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

9) ***2,2-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentansäure(1), Dimethyläthylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH.(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 683*). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 475.

10) ***2,2,4-Trimethylpentandisäure**, ααα'-**Trimethylglutarsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 683*). *B.* Entsteht neben Tetramethylbernsteinsäure beim Erhitzen von Natriumacetessigester mit α-Bromisobuttersäure-Aethylester unter einem Druck von 2,5 Atm. (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 1457). Bei 5-stdg. Kochen von Oxytrimethylglutarsäurelacton mit conc. Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (AUWERS, *A.* **292**, 223).

* **Anhydrid** $C_8H_{12}O_3$ (*S. 684*). *B.* Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Lösung der Säure in Soda (AUWERS, *B.* **31**, 2113).

11) ***Tetramethylbutandisäure, Tetramethylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 684*). *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Dimethylmalonsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* **274**, 49). Man verseift den Diäthylester durch Kochen mit wenig conc. Schwefelsäure und destillirt das Product mit Wasserdampf (AUWERS, *A.* **292**, 181). Entsteht neben Trimethylglutarsäure beim Erhitzen von Natriumacetessigester mit α-Bromisobuttersäureäthylester unter einem Druck von 2,5 Atm. (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 1457). Entsteht neben ihrem Anhydrid bei 1/2-stdg. Kochen des entsprechenden Nitrils (s. d.) oder von Azoisobuttersäurenitril mit Schwefelsäure (von 80%) (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 40). Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von azoisobuttersaurem Kalium auf 100° (TH., H.). Siehe auch den Diäthylester. — Schmelzp.: 195° (BROWN, WALKER). 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,48 Thle. (AUWERS). Elektrisches Leitungsvermögen: BROWN, WALKER.

Monomethylester $C_9H_{16}O_4 = C_8H_{13}O_4.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Auflösen des Anhydrids in 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (A., **292**, 178). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entsteht ein Oel (Kp: 150—160°) (A., *A.* **292**, 181).

Dimethylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{12}O_4(CH_3)_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 131° (A.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Monoäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{13}O_4.C_2H_5$. Dickflüssig (A.). Zerfällt bei der Destillation in das Anhydrid und Alkohol.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Azoisobuttersäurediäthylester (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 41). — Kp: 218—220°.

S. 684, Z. 23 v. u. statt: „Oxydiacetessigsäure" lies: „Oxydiäthylacetessigsäure".

13) ***Oxydiäthylacetessigsäure, 3-Methylsäure-3-Aethyl-Pentanon(2)-ol(1)*** $HO.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$ (*S. 684*). **Anhydrid**, γ-**Oxy**-α-**Diäthylacetessigsäurelacton**

$$C_8H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.C(C_2H_5)_2 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ O \qquad\quad CO \end{matrix}$$

B. Entsteht, neben Aethylacetat, beim sehr langen Aufbewahren von γ-Acetyloxy-α-Diäthylacetessigester (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2954). — Flüssig. Kp: 219—225°.

γ-**Acetyloxy**-α-**Diäthylacetessigsäureäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3CO.O.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 15—20-stdg. Erhitzen von γ-Brom-α-Diäthylacetessigester mit alkoholischer Kaliumacetatlösung (C., G., *B.* **31**, 2954). — Oel. Kp: 255—265°. D^{15}_{15}: 1,058. Spaltet sich bei langem Aufbewahren in Aethylacetat und das Lacton der γ-Oxy-Diäthylessigsäure (s. o.).

14) α-***Methylpimelinsäure, 2-Methylheptandisäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von 2-Cyan-2-Methyl-6-Methylsäure-Heptandisäure-Triäthylester mit 1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Wasser (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 730). Bei der Reduction von o-Kresotinsäure oder besser Dibrom-o-Kresotinsäure mit Natrium und Fuselöl; bei der Reduction von α-Oxyuvitinsäure (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 175; D.R.P. 90 556; *C.* **1897** I, 1006). Bei der Oxydation von Isocampher durch $KMnO_4$, CrO_3 oder HNO_3 (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 34, 517). — Krystallinisch. Schmelzp.: 57—58°. Kp_{15}: 223—224°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00315. Beim Destilliren mit Aetzkalk entsteht 1-Methylcyclohexanon(2). — $Ca.C_8H_{12}O_4$. Wird aus der conc. Lösung durch absoluten Alkohol gefällt (E., E.).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Gelbliches Oel. Kp_{23}: 132—137° (E., E.).

15) *β-Methylpimelinsäure, 3-Methyl-Heptandisäure* $CO_2H.[CH_2]_3.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction von Dibrom-m-Kresotinsäure mit Natrium und Fuselöl (Einh., E., *A.* **295**, 180; D.R.P. 90556; *C.* **1897** I, 1006). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 48—50°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. Beim Erhitzen mit CaO entsteht 1-Methylcyclohexanon(3). — $Ca.C_8H_{12}O_4$. Blättchen.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{25}: 155—160° (E., E.).

16) *γ-Methylpimelinsäure, 4-Methyl-Heptandisäure* $CH_3.CH(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dibrom-p-Kresotinsäure mit Natrium und Fuselöl (Einh., E., *A.* **295**, 185; D.R.P. 90556; *C.* **1897** I, 1006). — Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Destillirt unzersetzt. Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-Methylcyclohexanon(4). — $Ca.C_8H_{12}O_4$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Gelbliches Oel. Kp_{31}: 160—167° (E., E.).

17) *α-Aethyladipinsäure, 3-Methylsäure-Heptansäure(7)* $C_2H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 3,3-Dimethylsäure-Heptansäure(7) durch Destillation im Vacuum (Montemartini, *G.* **26** II, 285) oder durch Erhitzen auf 170—210° (Lean, Lees, *Soc.* **71**, 1067). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 48—49° (L., L.). Schmelzp.: 46—49°. Kp_{20}: 225—226° (M.). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Bernsteinsäure. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

18) *gem. α-Dimethyladipinsäure, 2,2-Dimethyl-Hexandisäure* $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch NaBrO aus Isogeronsäure (S. 249) (Tiemann, Schmidt, *B.* **31**, 884). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, unlöslich in Ligroïn. Ist der gem.-β-Dimethyladipinsäure (s. u.) sehr ähnlich. Das Gemisch beider schmilzt aber bei 68—73°. Durch Acetylchlorid entsteht kein Anhydrid. — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Ziemlich löslich in Wasser und ziemlich beständig.

19) *gem. β-Dimethyladipinsäure, 3,3-Dimethyl-Hexandisäure* $HO_2C.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Geronsäure (S. 249) durch NaBrO. — In geringer Menge neben αα-Dimethylglutarsäure bei der Oxydation des Jonons (Tiemann, *B.* **31**, 860). Bei der Oxydation von Tetrahydroeucarvon mit $KMnO_4$ in der Kälte (Baeyer, *B.* **31**, 2074). — Prismen. Schmelzp.: 87—88°. Schwer löslich in Ligroïn und Benzol. Liefert mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Giebt durch Oxydation αα-Dimethylglutarsäure. Das Kupfersalz ist in heissem Wasser unlöslich (T., *B.* **31**, 860).

20) *α-Isopropylglutarsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Hexansäre(6)* $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Isopropylpropan-$αα α_1$-Tricarbonsäure (Perkin, *Soc.* **69**, 1495). Beim Schütteln von Isocampher, vertheilt in kalihaltigem Wasser, mit $KMnO_4$-Lösung (Angeli, Rimini, *G.* **26** II, 42, 517; *C.* **1897** I, 417). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 94—95° (P.), 96° (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00525. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Bernsteinsäure. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{45}: 158—160° (P.).

Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. *B.* Durch Erhitzen der Säure auf 200° (P.). Bei 1-stdg. Kochen der Säure mit überschüssigem Acetylchlorid (A., R.). — Lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 60° (A., R.). Schmelzp.: gegen 53° (P.). Schwer löslich in warmem Ligroïn.

21) *β-Isopropylglutarsäure, 2-Methyl-3-Aethylsäure-Pentansäure(5)* $(CH_3)_2CH.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terpenylsäure (Hptw. Bd. I, S. 756 u. Spl. dazu) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (+ Phosphor) auf 180—200° (Schryver, *Soc.* **63**, 1343). Durch 12-stdg. Kochen von Isobutylidenbismalonester mit der 7—8-fachen Menge 20%iger Salzsäure (Sch.; Knoevenagel, *B.* **31**, 2589). — *Darst.* Durch 2-stdg. Kochen des Imids, welches aus α-Cyan-β-Isopropylglutarsäurediäthylester (Condensationsproduct von Natriumcyanessigester mit β-Isopropylacrylsäureester) durch Verseifung gewonnen wird, mit 50%iger Schwefelsäure (Howles, Thorpe, *P. Ch. S.* Nr. 208). — Nadeln (aus conc. Salpetersäure). Schmelzp.: 96,5—97° (K.), 99—100° (Sch.), 100° (H., Th.). Leicht löslich in Aether, Benzol und Wasser, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Alkohol. K: 0,0646. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Terpenylsäure (Lawrence, *Soc.* **75**, 529). — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Weisser, käsiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Kp: 250° (Knoevenagel, *B.* **31**, 2589).

Anhydrid. Flüssig. Kp_{30}: 171° (H., Th.).

22) *β-Methyl-α-Aethylglutarsäure, 3-Methyl-4-Methylsäure-Hexansäure(1)* $C_2H_5.CH(CO_2H).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 3-Methyl-4,4-Dimethylsäure-Hexansäure(1)

durch Destillation im Vacuum (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 285). — Flüssig. Das **Anhydrid** ist flüssig.

23) ***αα*β*-Trimethylglutarsäure, 2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Trimethylglutaconsäure durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1187). — Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt. — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Weisser, schwer löslicher Niederschlag.

Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. *B.* Aus der Säure durch längeres Erhitzen und Destillation (P., T., *Soc.* **71**, 1188). — Prismen. Schmelzp.: 39°. In Wasser unter Uebergang in die Säure löslich.

3-Chlor-2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure $C_8H_{13}O_4Cl = CO_2H.C(CH_3)_2.CCl(CH_3).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{21}O_4Cl = C_8H_{11}ClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus *ααβ*-Trimethyl-*β*-Oxyglutarsäureester durch PCl_5 (P., T., *Soc.* **71**, 1180). — Farbloses Oel. Kp_{20}: 139°. Geht sehr leicht in Trimethylglutaconsäureester über.

3-Brom-2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure $C_8H_{13}O_4Br = CO_2H.C(CH_3)_2.CBr(CH_3).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{21}O_4Br = C_8H_{11}BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus *ααβ*-Trimethyl-*β*-Oxyglutarsäureester und PBr_5 (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1181). — Gelbliches Oel. Kp_{18}: 145°.

3,4-Dibrom-2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure $C_8H_{12}O_4Br_2 = CO_2H.C(CH_3)_2.CBr(CH_3).CHBr.CO_2H$. *B.* Aus *ααβ*-Trimethylglutaconsäure durch Einwirkung von Brom in Chloroform-Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1184). — Schmelzp.: 169° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, schwer in CS_2 und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Petroleumäther.

24) ***αββ-Trimethylglutarsäure, 2,3,3-Trimethylpentandisäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) beim Kochen von BALBIANO's Säure $C_8H_{12}O_5$ (aus Camphersäure) mit HJ (und etwas Phosphor) (BALBIANO, *B.* **27**, 2136; **28**, 1507; MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2161). Aus 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) durch Erhitzen mit HJ auf 140—150° (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **8** I, 422). Durch Methylirung von Natrium-*α*-Cyan-*ββ*-Dimethylglutarsäurediäthylester und darauf folgende Verseifung mit alkoholischem Kali oder Salzsäure entsteht das Imid, aus dem Imid durch 5-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° die Säure (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 65). — Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Benzol. — Bei der Oxydation entsteht *α*-Dimethylbernsteinsäure. — $Ca.C_8H_{12}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser, löslich in kaltem.

Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. *B.* Aus der Säure durch Acetylchlorid (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 65). — Prismen aus Essigäther und Petroleumäther. Schmelzp.: 82° (P., TH.); 80—81° (B.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht ein krystallwasserhaltiges Product $C_8H_{12}O_3 + {}^1/_2H_2O$ (Schmelzp.: 61°).

Bromtrimethylglutarsäureanhydrid $C_8H_{11}O_3Br = \overline{CO.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CHBrCO}$ (ringförmig über O geschlossen). *B.* Beim Erhitzen von *αββ*-Trimethylglutarsäureanhydrid (10 g) mit 3,5 ccm Brom im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **8** I, 425). — Weiche Nadeln, bei 178° erweichend, bei 186—188° schmelzend. Sehr leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroleumäther. — Beim Behandeln mit absolutem Alkohol entsteht der Diäthylester und die 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5).

25) ***s-Methylisopropylbernsteinsäure, 2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht in 2 Modificationen beim Erhitzen von Methylisopropyläthantricarbonsäure $C_3H_7.CH(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$ auf 200° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 275). Man trennt beide Säuren durch Krystallisation aus Wasser oder durch Einleiten von Dampf in ihre Lösung in Schwefelsäure von 50%. Hierbei verflüchtigt sich nur die cis-Säure.

a) ***trans-Säure.*** Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 174—175° (B., P., TH.). Geht bei 190° in das Anhydrid über. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in heissem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,64 Thle. — Bei der Destillation im Vacuum entsteht hauptsächlich das Anhydrid der cis-Säure. Geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure theilweise in die cis-Säure über. — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$.

Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid (B., P., TH.). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46°. Kp_{20}: 140—145° (unverändert). Wandelt sich bei kurzem Kochen an der Luft in cis-Säureanhydrid um.

b) ***cis-Säure.*** Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125—126° (B., P., Th.). Geht bei 140° in das Anhydrid über. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,43 Thle. — Geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° theilweise in die trans-Säure über. — $Ag_2.\bar{A}$.

Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. Flüssig. Kp_{25}: 138—140° (B., P., Th.).

26) ***Tertiäramylmalonsäure, 3,3-Dimethyl-2-Methylsäure-Pentansäure(1)*** $(CH_3)_2C(C_2H_5).CH(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und dem Bromid $(CH_3)_2CBr.C_2H_5$ (Bischoff, *B.* **28**, 2628). — Oel. Kp_{761}: 238°.

27) ***Methylisobutylmalonsäure, 2,4-Dimethyl-2-Methylsäure-Pentansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und Isobutylbromid (Burrows, Bentley, *Soc.* **67**, 510). — Schmelzp.: 122°. Aeusserst löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester. Kp: 230—235°.

8. * Säuren $C_9H_{16}O_4$ (*S. 684—686*).

2) ****Azelaïnsäure*** $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$ (*S. 684*). *B.* Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (Scala, *C.* **1898** I, 439). Beim Erhitzen von 2,8-Dimethylsäure-Nonandisäure auf 200° (Haworth, Perkin, *Soc.* **65**, 104). Entsteht neben Pelargonsäure beim Erhitzen von Pelargylamidazelaïnsäure mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° (Spieckermann, *B.* **29**, 813). — *Darst.* {....(Gantter, Hell, ...)}; vgl. auch Derlon, *B.* **31**, 1938. — Schmelzpunkt: 106,2° (Massol, *Bl.* [3] **19**, 301). Destillirt oberhalb 360° unter theilweiser Anhydridbildung. Kp_0: 158° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1326). 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 0,10, bei 20°: 0,24, bei 50°: 0,82 und bei 65°: 2,2 Thle. Azelaïnsäure (Lamouroux, *C. r.* **128**, 999). Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 275. Neutralisationswärme mit KOH: 41,53 Cal. (berechnet auf Bildung des festen wasserfreien Salzes aus fester Säure und fester Base) (M.). K: 0,00253. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. {Beim Glühen mit Kalk entsteht ein complexes Gemenge (Dale, Schorlemmer}, (vgl. auch Miller, Tortutschkin, *Ж.* **31**, 414; *C.* **1899** II, 181); aus der um 90° bei 23 mm siedenden Fraction desselben lässt sich etwas Azelaon $C_8H_{14}O$ isoliren (Derlon, *B.* **31**, 1960).

* **Diäthylester** $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 685*). *Darst.* 1 Mol.-Gew. Azelaïnsäure, 3 Mol.-Gew. Alkohol und $^1/_{20}$% H_2SO_4 werden 20 Stunden erwärmt. (Ausbeute: 77%) (Miller, *Ж.* **31**, 421; C. **1899** II, 182). — Flüssig. Kp: 291—292°. D^0_0: 0,99060. D^{15}_0: 0,9766 (M.). Verseifungsgeschwindigkeit: Hjelt, *B.* **31**, 1846.

Anhydrid $C_9H_{14}O_3$. *B.* Durch anhaltendes Kochen von Azelaïnsäure mit 7—8 Thln. Acetylchlorid (Anderlini, *G.* **24** I, 476). — Schmelzp.: 52—53° (A.); 56—57° (Etaix, *A. ch.* [7] **9**, 399). Unlöslich in Ligroïn.

Chlorid $C_9H_{14}O_2Cl_2$. Flüssig. — Kp_{13}: 165° (Etaix, *A. ch.* [7] **9**, 398).

3) ****4,4-Dimethylsäure-Heptan, Dipropylmalonsäure*** $(C_3H_7)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 685*). Molekulare Verbrennungswärme: 1146,1 Cal. (Stohmann u. s. w., *J. pr.* [2] **49**, 114). K: 1,12. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

4) ****3,5-Dimethylsäure-Heptan, s-Diäthylglutarsäure*** $CH_2[CH(C_2H_5).CO_2H]_2$ (*S. 685*). a) ***α-Säure.*** *Darst.* Man kocht bis zur neutralen Reaction 125 g Dicarboxyglutarsäureester mit 17,3 g Natrium, gelöst in 250 g absolutem Alkohol, und 125 g C_2H_5J, verjagt den Alkohol und versetzt den Rückstand mit Wasser. Man destillirt das ausgeschiedene Oel im Vacuum und verseift den Ester durch H_2SO_4 (Auwers, *A.* **292**, 205; vgl. {Dressel, *A.* **256**, 187}). Man trennt die beiden entstandenen, isomeren Säuren durch Krystallisation aus heissem Wasser. — Stark glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118—119°. Löslich in 100 Thln. Wasser. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,005342. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, sehr leicht in Aceton, ziemlich schwer in Ligroïn.

b) ***β-Säure.*** *Darst.* Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der α-Säure (s. o.) (Auwers, *A.* **292**, 207). — Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76—78°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00595.

Anhydrid. Kp: 282—284° (Auwers, *A.* **292**, 208).

6) ****2,2-Dimethyl-3-Methylsäure-Hexansäure(1), αα-Dimethyl-α'-Propylbernsteinsäure*** $\begin{matrix} C(CH_3)_2.CO_2H \\ \vdots \\ CH(C_3H_7).CO_2H \end{matrix}$ (*S. 685*). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 475.

7) * ***2,6-Dimethylheptandisäure, αα'-Dimethylpimelinsäure*** $CH_2[CH_2.CH(CH_3).CO_2H]_2$ (*S. 685*). *B.* Entsteht in 2 Modificationen {neben anderen Verbindungen beim Verseifen von 2,6-Dimethyl-2,6-Diacetpimelinsäureester durch verdünntes alkoholisches Kali (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* **59**, 577)}. Beide isomere Säuren entstehen beim Kochen von Dicyandimethylpimelinsäurediäthylester mit conc. Kalilauge und Erwärmen der erhaltenen Säure mit Vitriolöl (ZELINSKY, *B.* **24**, 4004). Man trennt die isomeren Formen, welche leicht flüssig bleiben, durch Darstellung der Anilide; das Anilid der para-Säure ist viel weniger löslich, als jenes der anti-Säure (KIPPING, *Soc.* **67**, 147).

a) ***Para-Säure.*** Monokline (*Soc.* **67**, 150) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 81° bis 81,5°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,17 Thle. K: 0,00344.

b) ***Anti-Säure.*** Orthorhombische (*Soc.* **67**, 152) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 76—76,5°. 100 Thle. lösen bei 15° 2,206 Thle. K: 0,00343.

8) *Ueber die Dimethylpimelinsäuren von Zelinsky s. unter Nr. 7.*

9) ***3,3-Dimethyl-Heptandisäure, gem. β-Dimethylpimelinsäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der 4,4-Dimethyloktanon(2)-Säure(8) mit Br und NaOH (LÉSER, *Bl.* [3] **21**, 548). — Lange Prismen. Schmelzp.: 104°. Giebt bei der Destillation mit Natronkalk gem.-Dimethylcyclohexanon.

10) ***3-Methylsäure-Oktansäure(8), α-Aethylpimelinsäure*** $CO_2H.CH(C_2H_5).C_4H_8.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Aethylpentantetracarbonsäureester $(CO_2.C_2H_5)_2.C(C_2H_5).C_3H_6.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ mit alkoholischem Kali (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 990). — Oel. Kp_{82}: 260—265°.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{14}O_4.(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{83}: 198—200° (CR., P.).

11) ***3-Aethylsäure-Heptansäure(1), β-Isobutylglutarsäure*** $C_4H_9.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Durch 30-stdg. Kochen von Isoamylidenbismalonester mit der achtfachen Menge 20%ig. Salzsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2590). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Wasser; ziemlich leicht in CS_2 und Ligroïn. — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$. Weisser, körniger Niederschlag.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Kp: 262—263° (KN.).

12) ***2,2,4,4-Tetramethyl-Pentandisäure, s-Tetramethylglutarsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction von Tetramethyl-β-Oxyglutarsäure mit HJ (BLAISE, *C. r.* **126**, 1810). — Schmelzp.: 113°.

13) ***2-Methyl-5-Methylsäure-Heptansäure(7), Isoamylbernsteinsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Isobutylita- oder citra- oder mesaconsäure durch Reduction in saurer Lösung mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen von Isoamyläthantricarbonsäure (FITTIG, SCHIRMACHER, *A.* **304**, 305). Beim Verseifen von α-Cyan-α'-Isoamylbernsteinsäurediäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Schmelzp.: 75—76°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Ligroïn. Beginnt schon wenig über dem Schmelzpunkt Wasser abzuspalten. — $Ca.C_9H_{14}O_4$. — $Ba.C_9H_{14}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$.

3,4-Dibrom-2-Methyl-5-Methylsäure-Heptansäure(7), Dibromisoamylbernsteinsäure, Isobutylaticonsäuredibromid $C_9H_{14}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH.CHBr.CHBr.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Addition von Brom an die Isobutylaticonsäure in Chloroformlösung neben Bromisobutylisoparaconsäure (FITTIG, ERLENBACH, *A.* **304**, 315). — Glänzende Kryställchen aus Aceton-Ligroïn. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in Aceton. Liefert beim Stehen in alkalischer Lösung oder beim Kochen mit Wasser die Isobutylisaconsäure (s. Spl. zu S. 770) als Hauptproduct.

14) ***Dihydroxycamphoceansäure***

```
(CH3)2C ——— CH.CO2H
   |            >CH2
CH3.C(OH).CH(OH)
```

? *B.* Entsteht durch vorsichtige Oxydation von camphoceensaurem Natrium (S. 213) mittels 1%iger Permanganatlösung (JAGELKI, *B.* **32**, 1507). — Weisse, durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 163° (bei 186° H_2O-Abspaltung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. — Geht bei der Destillation im Vacuum in Camphoceonsäure $C_9H_{14}O_3$ (S. 259) und Oxycamphoceanlacton (s. u.) über. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Dimethyltricarballylsäure.

Oxycamphoceanlacton $C_9H_{14}O_3$ =

```
(CH3)2C ————— CH
          CO/   \
        O/       >CH2
       /        /
   CH3C       CH(OH)
```

? *B.* Bildet sich neben Camphoceonsäure bei der Destillation der Dihydroxycamphoceansäure im Vacuum

(Jagelki, *B.* **32**, 1507). — Gelbliches, zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzp.: 58°. $Kp_{13,8}$: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird durch $KMnO_4$ leicht angegriffen.

15) ***Säure*** $C_9H_{16}O_4$. *B.* Bei Einwirkung von Na-Hypobromit auf Thujamenthonketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ (S. 251) (Wallach, *B.* **30**, 427). — Schmelzp.: 134,5°. — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$.

16) ***Säure*** $C_9H_{16}O_4$. *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetznatron (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 42). — Kp_{50}: 254—257°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$. Unlöslich. Weiss.

Anhydrid $C_9H_{14}O_3$. *B.* Durch langes Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (C., P.). — Kp_{35}: 189—190°.

9. * Säuren $C_{10}H_{18}O_4$ (*S. 686—688*).

1) ****Sebacinsäure, Dekandisäure*** $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$ (*S. 686*). *B.* Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (Scala, *C.* **1898** I, 439). Beim Erhitzen von 2,9-Dimethylsäure-Dekandisäure auf 200° (Haworth, Perkin, *Soc.* **65**, 600). — Kp_0: 164° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1326). 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 0°: 0,004, bei 20°: 0,10, bei 50°: 0,22 und bei 65°: 0,42 Thle. Sebacinsäure (Lamouroux, *C. r.* **128**, 999). Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 275. Neutralisationswärme: Massol, *Bl.* [3] **17**, 746. K: 0,00238. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

* **Dimethylester** $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(CH_3)_2$ (*S. 686*). Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 278.

* **Monoäthylester** $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}O_4(C_2H_5)$ (*S. 686*). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes entstehen die Ester der Oktodekandisäure (Hptw. Bd. I, S. 690) und der Nonen(1)-Säure(9) (Spl. I, S. 202).

* **Diäthylester** $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 686*). Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 276.

Di-l-Amylester $C_{20}H_{38}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11})_2$. Drehungsvermögen: Walden, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899** I, 327. Verseifungsgeschwindigkeit: Hjelt, *B.* **31**, 1846.

S. 687, Z. 15 v. o. statt: „Soc. 52, 801“ lies: „Soc. 52, 802“.

* **2,9-Dibromsebacinsäure** $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = CO_2H.CHBr.C_6H_{12}.CHBr.CO_2H$ (*S. 687*). *B.* Aus Sebacinsäure mit Brom und Phosphor (Weger, *B.* **27**, 1212). — Schmelzp.: 136° (W.). Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, unlöslich in CS_2. — Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entsteht Dioxysebacinsäure.

Nach Claus (*J. pr.* [2] **51**, 337) ist die aus Sebacinsäure + Brom bei 165° erhaltene Säure (Schmelzp.: 115°) verschieden von der mit PBr_3 und Brom (aus Sebacinsäure) erhaltenen Säure (Schmelzp.: 136°).

Tetrabromsebacinsäure $C_{10}H_{14}O_4Br_4$. *B.* Bei zweiwöchentlichem Erwärmen von 100 g Sebacinsäure mit 225 g PBr_3 und 500 g Brom u. s. w. (Weger, *B.* **27**, 1214). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr leicht löslich in Aether und Eisessig, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. — $Na_2.C_{10}H_{12}O_4Br_4 + 9H_2O$.

4,7-Diisonitrososebacinsäure = **Dioxim der Dekandion(4,7)-Disäure**, *s. Spl. zu Bd. I, S. 821.*

3) ****2-Methylsäure-3-Methyl-Oktansäure(1), secundäre Heptylmalonsäure*** $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$ (*S. 687*). Mol. Verbrennungswärme: 1802,7 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **49**, 114). K: 0,102. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

5) ****2,5-Dimethyl-3,4-Dimethylsäure-Hexan, s-Diisopropylbernsteinsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen durch Einwirkung von Isopropylbromid auf das Natriumderivat des Isopropylcyanbernsteinsäureesters und darauf folgende Verseifung (Bone, Sprankling, *P. Ch. S.* Nr. 211).

a) ****cis-Säure*** (= *α-Säure S. 687*). *B.* Der Aethylester entsteht bei 6-stdg. {Erhitzen auf 150° von 1 Thl. α-Bromisovaleriansäureester mit 1 Thl. Silber} (Auwers, *A.* **292**, 167; vgl. Hell, Mayer, *B.* **22**, 49). — Schmelzp. gegen 180°; 171—172° (B., Sp.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15°: 0,25 Thle. Leicht löslich in Aceton, schwer in $CHCl_3$, löslich in warmem Benzol, unlöslich in Ligroïn. K: ca. 0,35 (A.); 0,2255 (B., Sp.).

Anhydrid $C_{10}H_{16}O_3$. Flüssig. Kp: 255—257° (Auwers, *A.* **292**, 170). Wird durch Kochen mit Wasser kaum angegriffen.

b) ***trans-Säure.*** Schmelzp.: 226°. K: 0,0108. Unlöslich in Benzol. Aus jeder Säure entsteht durch Acetylchlorid ein besonderes, flüssiges Anhydrid. Das Anhydrid der trans-Säure wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der cis-Säure verwandelt (B., Sp.).

*Die sub 5b aufgeführte * Säure von Hell und Mayer (S. 688) (B. 22, 52) ist vielleicht Tetramethyladipinsäure. Sie wurde von Auwers (A. 292, 163) bei der Wiederholung der Versuche nicht wieder erhalten.*

6) **α-Dioxydihydrocampholensäure** (*die im Hptw. als „Säure aus Campholensäure" bezeichnete Verbindung*) $(CH_3)_2C$—$CH.CH_2.CO_2H$ | $>CH_2$ $CH_3.C(OH).CH(OH)$ (?) (*S. 688*). *B.* {Beim Versetzen von 10 g α-Campholensäure (S. 213), gelöst in 160 g sehr verdünnter Natronlauge mit 30 g $KMnO_4$, gelöst in 1 L. Wasser (Wallach, *A.* **269**, 339;} Tiemann, *B.* **28**, 2172; **29**, 3014). Man leitet in die erhitzte und filtrirte Lösung CO_2 ein, engt ein, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und wäscht den Rückstand mit $CHCl_3$, wobei l-Pinonsäure (S. 261) aufgelöst wird. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144—145°. Unlöslich in Ligroïn. Bei der Destillation entsteht l-Pinonsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isoketocamphersäure $C_{10}H_{16}O_5$, dann Isocamphoronsäure, Terpenylsäure, Terebinsäure und mit HNO_3 Isodiketocamphersäure $C_{10}H_{14}O_6$. — AgĀ. Gallertartiger Niederschlag.

7) **β-Dioxydihydrocampholensäure** $(CH_3)_2C$—$CH.CH_2.CO_2H$ | $CH(OH)$ $CH_3CH.CH(OH)$ (?). *B.* Entsteht neben Campholonsäure (S. 261) und 3,4,4-Trimethylheptanol(2)-Disäure bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. $KMnO_4$ in 3%iger Lösung in eine gekühlte Lösung von 1 Thl. β-campholensaurem Natrium (Tiemann, *B.* **28**, 2175; **30**, 248). Man säuert die filtrirte und eingedampfte Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und wäscht die nach kurzem Stehen des Rückstandes ausgeschiedenen Krystalle mit $CHCl_3$. — Glänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 146°. Sublimirt unzersetzt. Inactiv. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6) und dann Dimethylglutarsäure.

Anhydrid, Campholenoxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C$—$CH.CH_2.CO_2H$ | CH $>O$ $CH_3.CH.CH$. *B.* Aus dem Campholenlacton (s. S. 260) durch Erhitzen mit Alkalilauge (Béhal, Blaise, *Bl.* [3] **15**, 28; Tiemann, *B.* **30**, 417). Beim Uebergiessen von γ-Bromdihydrocampholenlacton (S. 250) mit conc. Kalilauge (T.). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 120° (rasch erhitzt) (B., B.); 128—129° (T.). Geht bei 150° oder beim Kochen mit Säuren in Campholenlacton über. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. — Chromsäuregemisch oxydirt zu 4,4-Dimethylhexanon(5)-Säure $C_8H_{14}O_3$. — $Ag.C_{10}H_{15}O_3$.

8) **βδ-Dioxydihydrocampholensäure** $(CH_3)_2C$—$C(OH).CH_2.CO_2H$ | CH_2 $CH_3.CH.CH(OH)$ (?). *B.* Siehe das Anhydrid. Man erwärmt das Anhydrid mit Natronlauge und fällt durch HCl (Tiemann, *B.* **30**, 411). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 91°. Geht äusserst leicht in das Anhydrid über.

Anhydrid, β-Oxydihydrocampholenlacton $C_{10}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C$—$C(OH).CH_2$ | CH_2 | $CH_3.CH.CH.O.CO$. *B.* Entsteht bei der Oxydation von β-Campholensäure (S. 213) oder Dihydrocampholenlacton (S. 250) mit Chromsäure (Tiemann, *B.* **28**, 2174; T., *B.* **30**, 411). — Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Kp: 273—275°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. Wird von HNO_3 zu Nitrodihydrocampholenlacton (S. 251) oxydirt.

9) **Dihydrocamphersäure** $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$? *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 23). — Nierenförmige Aggregate. Schmelzp.: 105—106°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w. Sublimirt bei raschem Erhitzen grösstentheils unverändert. Inactiv. K: 0,00415. Wird sehr schwer oxydirt. — $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$. Amorph.

Anhydrid $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dihydrocamphersäure mit Essigsäureanhydrid (Crossley, Perkin). — Gummiartig. Wird von kochendem Wasser nur langsam

angegriffen, durch kochendes alkoholisches Aetzkali in die Säure verwandelt. Geht beim Erhitzen in Dihydrocamphoketon $C_9H_{16}O$ über.

10) ***3-Methoäthylol(3¹)-Heptanon(6)-Säure(1)*** $CH_3.CO.(CH_2)_2.CH[C(OH)(CH_3)_2].CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, 3-Methoäthylheptanon(6)-olid(1,3¹), Methylketon der Homoterpenylsäure $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C\langle\begin{matrix}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \\ >CH_2 \\ O.CO\end{matrix}$. a) ***Inactive Form.*** *B.* Bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. rohem Pinen mit 2 Mol.-Gew. verdünnter $KMnO_4$-Lösung (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1778). Entsteht neben wenig Terpenylsäure bei der Oxydation von festem Terpineol oder von Terpantriol(1,2,8) (S. 101) (WALLACH, *A.* **275**, 153) mit CrO_3 und Eisessig (T., S., *B.* **28**, 1783; W., *A.* **291**, 342). Bei ½-stdg. Erhitzen auf 110° von 1 Thl. α-Pinonsäure (S. 261) mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 50%) (BAEYER, *B.* **29**, 326). Bei ½-stdg. Stehen von l-Pinonsäure mit Vitriolöl (T., *B.* **29**, 3016). Entsteht auch bei langsamer Destillation von α-Pinonsäure (T., S., *B.* **29**, 535). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 63—64°. Kp: 330°. Kp_{21}: 205—210°. Sehr wenig löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. — NaBrO erzeugt erst eine Säure $C_9H_{16}O_5$, dann eine Säure $C_8H_{14}O_5$ und Terpenylsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Terebinsäure und Terpenylsäure. Auch mit KBrO entsteht Terpenylsäure neben $CHBr_3$ und CBr_4. Bei der Oxydation mit CrO_3 und verdünnter Schwefelsäure entsteht Terpenylsäure, bei der Oxydation mit HNO_3 Terebinsäure. Beim Erwärmen mit KOH entsteht die 3-Methoäthylol(3¹)-Heptanonsäure, die in freiem Zustande rasch in das Methoäthylheptanonolid zurückverwandelt wird. Beim Stehenlassen einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung in Alkohol entsteht die Verbindung $C_{10}H_{16}ClO_3.C_2H_5$ (Flüssig. Kp_{15}: 150—160°) (W., *A.* **291**, 344).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}O_2{:}NOH$. *B.* Beim Eintragen der Lösung von 25 Thln. $NH_3O.HCl$ und 50 Thln. krystallisirter Soda in 100 Thln. Wasser in die Lösung von 25 Thln. Methoäthylheptanonolid in verdünntem Alkohol (40 Vol. Alkohol von 90% auf 100 Vol. Wasser) (TIEMANN, *B.* **29**, 2618). Man lässt einige Tage stehen. — Blättchen und Rhomben (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 80—81° (TIEMANN, SEMMLER). Schwer löslich in Ligroïn und wasserfreiem Aether, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 entstehen Essigsäure und 2-Methyl-3-Aminoäthylpentanolid(2,5).

b) ***Active Form.*** *B.* Bei der Oxydation des activen Terpantriols(1,2,8) (BAEYER, *B.* **31**, 3217). — Prismen. Schmelzp.: 48—49° (B.). Schmelzp.: 45—46° (GODLEWSKY, *Ж.* **31**, 203; *C.* **1899** I, 1241). $[\alpha]_D$: +55,3° in Alkohol bei c: 2,6187 (G.). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ inactive Terpenylsäure.

11) ***Methyläthylpimelinsäure, 2-Methyl-6-Methylsäure-Oktansäure(1)*** $CH_3.CH(CO_2H).C_3H_6.CH(CO_2H).C_2H_5$. *B.* Beim Verseifen von Oktantricarbonsäureester(2,2,6) durch alkoholisches Kali (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 994). — Grosse, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 78°. Kp_{80}: 265—270°. — $Ag_2.C_{10}H_{16}O_4$. Niederschlag.

12) ***2,5-Diäthyladipinsäure, 3,6-Dimethylsäure-Oktan*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C_2H_4.CH(CO_2H).C_2H_5$. *B.* Entsteht in 2 Modificationen beim Erhitzen von Oktantetracarbonsäure(3,3,6,6) (LEAN, *Soc.* **65**, 1009). Man trennt die beiden Säuren durch Benzol.

a) ***α-Säure.*** Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Benzol. — $Ca.C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$. Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

b) ***β-Säure.*** Nadeln. Schmelzp.: 51—53°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Benzol. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

13) ***α-Isoamylglutarsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Oktansäure(8)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$.

Monobromisoamylglutarsäure, 4-Brom-2-Methyl-5-Methylsäure-Oktansäure(8) $C_{10}H_{17}O_4Br = CH(CH_3)_2.CH_2.CHBr.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Isovaleralglutarsäure, übergossen mit 8 Thln., bei 0° mit HBr gesättigtem, Eisessig (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 351). — Feine, glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CCl_4 und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Isononensäure und eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (Schmelzp.: 117,5°).

Dibromisoamylglutarsäure, 4,5-Dibrom-2-Methyl-5-Methylsäure-Oktansäure(8) $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = CH(CH_3)_2.CH_2.CHBr.CBr(CO_2H).CH_2.CH_2.C_2OH$. *B.* Bei vierzehntägigem Stehen am Licht von 1 Mol.-Gew. Isovaleralglutarsäure, gelöst in CS_2, und 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in CS_2, bei 0° (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 350). — Krystall-

körner (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in kaltem CS_2, Benzol und Ligroïn.

14) ***2,5,6-Trimethylheptandisäure, Trimethylpimelinsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Vol. Trimethyldicyanpimelinsäureester in 1 Vol. Vitriolöl mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und erhitzt $1^1/_2$—2 Stunden lang (ZELINSKY, REFORMATSKY, *B.* **28**, 2944). — Oel. Kp_{15}: 213° bis 215° (unter geringer Zersetzung). Liefert bei der Destillation mit $Ca(OH)_2$ Trimethylcyclohexanon.

15) ***2-Methylsäure-5-Aethyl-Heptansäure(1)*** $(C_2H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$.

4-Oximido-5-Chlor-2-Methylsäure-5-Aethyl-Heptansäure(1). Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5NCl = (C_2H_5)_2CCl.C(:NOH).CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus gem. Diäthylallyl-Malonsäureester und NOCl (IPATIEW, *Ж.* **31**, 438; *C.* **1899** II, 176). — Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 94—96°.

16) ***α-Methyl-α'-Isoamylbernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptansäure(1)*** $CH_3.CH(CO_2H).CH(C_5H_{11}).CO_2H$. *B.* Entsteht in zwei Formen bei der Reduction von Methylisoamylmaleïnsäureanhydrid mit HJ und Phosphor (AUDEN, PERKIN, ROSE, *P. Ch. S.* Nr. 212), sowie bei der Hydrolyse von α-Cyan-α'-Methyl-α-Isoamylbernsteinsäurediäthylester oder α-Cyan-α-Methyl-α'-Isoamylbernsteinsäurediäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 212).

a) ***cis-Säure.*** Schmelzp.: 93°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Ligroïn. Das Anhydrid ist ein Oel vom Kp_{50}: 187° (LAWRENCE). Beim Erhitzen mit Brom in Chloroform-Lösung unter Druck liefert es β-Isoamylcitraconsäureanhydrid (L.).

b) ***trans-Säure.*** Prismen. Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Ligroïn. Das Anhydrid siedet unter 25 mm Druck bei 170° (LAWRENCE).

17) ***Dioxydihydroisogeraniumsäure, 1,3,3-Trimethyl-Cyclohexandiol(1,2)-Carbonsäure(2)*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2 \quad CH_2\\ C(OH).C(OH)(CH_3)\\ CO_2H\end{matrix}>CH_2$ (TIEMANN, *B.* **31**, 885). *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 1 Mol.-Gew. Isogeraniumsäure (S. 215) in Soda mit $KMnO_4$-Lösung (1 At.-Gew. O) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2726). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn und Benzol.

18) ***Dioxydihydrocyclogeraniumsäure*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CO_2H).C(OH)(CH_3)\\ CH_2.CH_2.CH(OH)\end{matrix}$ (?). *B.* Durch Kochen mit Alkalilauge aus dem Bromlacton $C_{10}H_{15}BrO_2$, das durch HBr aus Oxyjononlacton (s. u.) gebildet wird (TIEMANN, *B.* **31**, 858). — Glashelle, harte Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 177,5°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Benzol.

Anhydrid, Oxyjononlacton $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C\begin{matrix}/CH \quad C(OH).CH_3\\ CO.O.CH\\ \backslash CH_2-CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Jonon (Hptw. Bd. III, S. 117) durch $KMnO_4$ in der Kälte. Die Oxydationsproducte werden mit Aether und Bicarbonat geschüttelt; in den Aether geht das Oxyjononlacton, die Bicarbonatlösung enthält Geronsäure (S. 249), a-Dimethylbernsteinsäure, a-Dimethylglutarsäure und a-β-Dimethyladipinsäure (TIEMANN, *B.* **31**, 857). — Kleine Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: ca. 130°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich allmählich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Ist sehr veränderlich und färbt sich beim Aufbewahren gelb, unter Bildung eines ungesättigten Lactons (?). Durch HBr entsteht ein Bromlacton $C_{10}H_{15}BrO_2$.

19) ***Säure*** $C_{10}H_{18}O_4$ ***aus Convolvulin.*** *B.* Entsteht neben d-Methyläthylessigsäure beim Erwärmen von Oxypentadekylsäure (Convolvulinolsäure, S. 233) mit rauchender Salpetersäure (TAVERNE, *R.* **13**, 211; HOEHNEL, *C.* **1897** I, 419). — Schmelzp.: 109° (H.); 116° (T.). Kp_{100}: 294°. Kp_{13}: 235°. — $Ag_2.\bar{A}$.

20) ***Ketolacton*** $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Als Nebenproduct bei der Oxydation des Thujamenthons mit Chromsäure (WALLACH, *B.* **30**, 427). — Schmelzp.: 41°.

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}O_2(NOH)$. Schmelzp.: 156° (WALLACH).

21) ***Oxylacton*** $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix}CH_2.C(CH_3).CH_2.CO\\ CH_2.C(OH).C(CH_3)_2\end{matrix}>O = \begin{matrix}CH_2.C(CH_3).CH_2.CO\\ CH_2.C[C(CH_3)_2.OH]\end{matrix}>O$ (?). *B.*

Aus Pulegensäure (S. 216) bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung von 4% und Natronlauge, wie auch beim Erwärmen mit $1^1/_3$ Mol.-Gew. CrO_3 und verdünnter Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **289**, 354; *A.* **300**, 264). Durch Behandeln des bei Einwirkung von Hypobromit auf Pulegensäure entstehenden Bromlactons mit Silberoxyd (W., *A.* **300**, 264). — Kryställchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 129—130°. Kp_{20}: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beständig gegen Oxydationsmittel. Zerfällt beim Erwärmen mit Schwefelsäure in CO_2 und ein Keton $C_9H_{16}O$. Giebt durch folgeweise Behandlung mit PCl_5 und Natriummethylat das Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$ (s. S. 260).

10. *Säuren $C_{11}H_{20}O_4$ (*S. 688*).

3) ***Brassylsäure*** (*S. 688*). *Ist hier zu streichen, weil sie die Formel $C_{13}H_{24}O_2$ besitzt. Vgl. unten.*

4) ***n-Heptylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Dekansäure(1)*** $C_7H_{15}.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der Hexylita-, -citra- oder -mesaconsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, HOEFFKEN, *A.* **304**, 337). — Weisse Krystallschuppen. Schmelzp.: 90° bis 91°. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in kaltem Benzol. — $Ca.C_{11}H_{18}O_4 + H_2O$. Weisses Pulver. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $Ba.C_{11}H_{18}O_4$. Käsiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_{18}O_4$. Unlöslich in Wasser.

4, 5 - Dibrom - 3 - Methylsäure - Dekansäure (1), Hexylitaconsäuredibromid $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = CH_3.(CH_2)_4.CHBr.CHBr.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Hexylitaconsäure und Brom in Chloroformlösung (F., STUBER, *A.* **305**, 17). — Mikrokrystallinisch (aus Benzol). Schmelzp.: 131—132°. Wird durch Natriumamalgam in Hexylitaconsäure zurückverwandelt.

5) ***Oktylmalonsäure, 2-Methylsäure-Dekansäure(1)*** $C_8H_{17}.CH(CO_2H)_2$. K: 0,095. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

6) ***Diisobutylmalonsäure, 2,6-Dimethyl-4,4-Dimethylsäure-Heptan*** $[CH(CH_3)_2.CH_2]_2C(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung mit Aetzkali (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 61). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 145—150° unter Entwickelung von CO_2. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und heissem Petroleumäther, schwer in kaltem Petroleumäther.

Diäthylester $C_{15}H_{28}O_4 = C_{11}H_{18}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* 4,6 g Na in 55 g Alkohol werden mit 45 g Isobutylmalonsäureäthylester und 30 g Isobutylbromid auf dem Wasserbade erhitzt (B., P.). — Dickes, farbloses Oel. Kp: 245—255°.

12. *Säuren $C_{13}H_{24}O_4$ (*S. 689*).

*S. 689, Z. 22 v. u. und Z. 29 v. o. statt: „Soc. **71**" lies: „Soc. **61**".*

3) ***Brassylsäure, Tridekandisäure*** $CO_2H.[CH_2]_{11}.CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Säuren beim Versetzen von Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ (S. 217) mit rauchender Salpetersäure (GROSSMANN, *B.* **26**, 644; vgl. HAUSSKNECHT, *A.* **143**, 45). Beim Erwärmen von Erucasäure (S. 207) mit HNO_3 (FILETI, PONZIO, *G.* **23** II, 393). Entsteht neben Pelargonsäure beim Erhitzen von Pelargyl-Brassylamidsäure mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° (SPIECKERMANN, *B.* **29**, 811). — Flache Nädelchen. Schmelzp.: 112° (G.); 114° (F., P.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 0,74 Thle. Säure. Unlöslich in Ligroïn und kaltem Benzol. — $Ca.C_{13}H_{22}O_4 + H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag. — $Cu.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{15}H_{28}O_4 = C_{13}H_{22}O_4(CH_3)_2$. Glänzende Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36°. Kp: 326—328° (i. D.) (F., P.).

4) ***Diisoamylmalonsäure, 2,8-Dimethyl-5,5-Dimethylsäure-Nonan*** $[(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2]_2C(CO_2H)_2$. *B.*: s. den Diäthylester (FOURNIER, *C. r.* **128**, 1289). — Blättchen. Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen auf 175° in CO_2 und Diisoamylessigsäure.

Diäthylester $C_{17}H_{32}O_4 = C_{13}H_{22}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aequimol. Mengen von Isoamylmalonsäureäthylester und Isoamylbromid werden mit Natriumäthylat 4 Stunden lang auf dem dem Wasserbad erhitzt (FOURNIER). — Flüssig. Kp: 278—280°. D^{20}: 0,993.

5) ***3,3,7,7-Tetramethyl-Nonanoxim(5)-Disäure, Phorondiessigsäureoxim*** $C_{13}H_{23}O_5N = \begin{matrix} (CH_3)_2C.CH_2.C(NOH).CH_2.C(CH_3)_2 \\ CH_2.CO_2H \qquad\qquad CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man kocht Phorondiessigsäure mit

einer Lösung von freiem Hydroxylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade (Vorländer, Gärtner, *A.* **304**, 12). — Büschelförmig gruppirte Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 141—143°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

14. * Säuren $C_{15}H_{28}O_4$ (*S. 689*).

S. 689, Z. 20 v. u. statt: „Dimethyldekan-" lies: „Dimethylundekan-".

2) ***2,10-Dimethyl-5,7-Dimethylsäure-Undekan***, *αα'-Diisoamylglutarsäure* $CH_2[CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$.

Diisovaleralglutarsäure - Dihydrobromid $C_{15}H_{26}O_4Br_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C_2H_2Br(CO_2H).CH_2.C_2H_2Br(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Diisovaleralglutarsäure mit, bei 0° mit HBr gesättigtem, Eisessig (Fittig, Bronnert, *A.* **282**, 362). — Glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

Diisovaleralglutarsäure - Tetrabromid, 4,5,7,8 - Tetrabrom - 2,10 - Dimethyl-5,7-Dimethylsäure-Undekan $C_{15}H_{24}O_4Br_4 = (CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CBr(CO_2H).CH_2.CBr(CO_2H).CHBr.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol. Gew. Diisovaleralglutarsäure und 4 At.-Gew. Brom, gelöst in 3 Thln. $CHCl_3$ (Fittig, Bronnert, *A.* **282**, 361). — Lange Nadeln (aus Aceton + Ligroïn). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton, CS_2 und CCl_4, schwer in kaltem Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit verdünnter, überschüssiger Sodalösung entsteht Isovaleraldehyd.

16. * Säuren $C_{17}H_{32}O_4$ (*S. 690*).

2) * ***Roccellsäure*** (*S. 690*). *V.* In Lecanora cenisea und Leprasia latebrarum (Zopf, *A.* **295**, 264, 298). Unter den in Alkohol leicht löslichen Theilen von Lecanora sordida (Pers.) Th. Fr. (Hesse, *J. pr.* [2] **58**, 497). Neben Oxyroccellsäure und Erythrin in Roccella peruensis (H., *J. pr.* [2] **57**, 261). — Atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 127—128° (H., *J. pr.* [2] **58**, 497).

Salze: Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 261. $K.C_{17}H_{31}O_4 + 2H_2O$. Weisse Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{17}H_{31}O_4)_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{31}O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine weisse Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. — * $Ba.C_{17}H_{30}O_4$. Mikroskopische Nadeln. — $Pb.C_{17}H_{30}O_4$. Weisser Niederschlag. — $Cu(C_{17}H_{31}O_4)_2$. Grüner, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{17}H_{31}O_4$. Kleine, weisse Nadeln. Lichtbeständig. Unlöslich in Wasser.

17. * Säuren $C_{18}H_{34}O_4$ (*S. 690*).

3) ***Ketooxystearinsäure, Oktodekanon(9)-ol(12)-Säure(1)*** $CH_3.[CH_2]_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.[CH_2]_7.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Ricinstearolsäure (S. 264) in Vitriolöl (Goldsobel, *B.* **27**, 3123). Man fällt durch Wasser. — Seideglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. — $Ba(C_{18}H_{33}O_4)_2$. Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{33}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{20}H_{38}O_4 = C_{18}H_{33}O_4.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 54,5° (Goldsobel).

Acetylderivat $C_{20}H_{36}O_5 = C_{18}H_{33}O_4.C_2H_3O$. Oel. Erstarrt bei starker Abkühlung (Goldsobel). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $C_{18}H_{35}O_4N = C_6H_{13}.CH(OH).C_2H_4.C(:N.OH).C_7H_{14}.CO_2H$. Erstarrt nicht in der Kälte (Goldsobel, *B.* **27**, 3125). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° entstehen γ-Oxydekylsäureanhydrid, α-Hexyltrimethylenimin, n-Heptandicarbonsäure (Azelaïnsäure) und 8-Aminooktansäure.

18. * Säuren $C_{19}H_{36}O_4$ (*S. 690*).

2) * ***2-Methylsäure-Oktodekansäure (Cetylmalonsäure)*** $CH_3.(CH_2)_{15}.CH(CO_2H)_2$ (*S. 690*). Molekulare Verbrennungswärme: 2707,7 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **49**, 114).

18a. Oktodekylmalonsäure, 2-Methylsäure-Eikosansäure(1) $C_{21}H_{40}O_4 = C_{18}H_{37}.CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Oktodekylmalonamidsäure bei viertägigem Kochen von α-Cyanarachinsäure mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (Baczewski, *M.* **17**, 544). Man extrahirt das Product mit Aether und kocht den Rückstand nach Verdunsten des ätherischen Auszuges 7 Tage lang mit alkoholischer Kalilauge. — Krystallinische Körnchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 109—110°. Fast unlöslich in Ligroïn.

18b. Eikosylmalonsäure, 2-Methylsäure-Dokosansäure(1) $C_{23}H_{44}O_4 = CH_3.(CH_2)_{19}.CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus Cyanbehensäure und alkoholischem Kali (Fileti, *G.* **27** II,

298). — Schmelzp.: 119—120° (aus Alkohol). Schwer löslich in Chloroform. Entwickelt bei 150° CO_2 und verwandelt sich in eine Verbindung vom Schmelzp. 83°, wahrscheinlich Behensäure.

18 c. s-Didekylbernsteinsäuren, 11,12-Dimethylsäure-Dokosan $C_{24}H_{46}O_4$ = $\begin{array}{l}C_{10}H_{21}.CH.CO_2H\\ C_{10}H_{21}.CH.CO_2H\end{array}$. *B.* Das Gemisch der Ester beider stereoisomerer Formen entsteht aus α-Bromlaurinsäureester durch fein vertheiltes Silber ($Kp_{12,5}$ der Ester: 200—265°). Es wird durch mässig verdünnte Schwefelsäure verseift; die Säuren werden durch Ligroïn getrennt (AUWERS, BETTERIDGE, *A.* **298**, 179).

Hochschmelzende Säure. Weisse Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in heissem Eisessig, fast unlöslich in Wasser (A., B.).

Niedrigschmelzende Säure. Feine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Sehr leicht löslich in heissem Ligroïn und den anderen organischen Mitteln, fast unlöslich in Wasser (A., B.).

19 a. Säure $C_{26}H_{50}O_4 = C_{23}H_{47}.CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von α-Cyancerotinsäure mit alkoholischem Kali (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 243). — Schmelzp.: 112—114°. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und Cerotinsäure. — $Ba.C_{26}H_{48}O_4$. Niederschlag.

20 a. Dicetyladipinsäure, 17,20-Dimethylsäure-Hexatriakontan $C_{38}H_{74}O_4$ = $CO_2H.CH(C_{16}H_{33}).C_2H_4.CH(C_{16}H_{33}).CO_2H$. *B.* Entsteht in zwei Modificationen beim Erhitzen von Dicetylbutantetracarbonsäure auf 205° (LEAN, *Soc.* **65**, 1016). Man trennt die Säuren durch Alkohol.

a) *α-Säure.* Schmelzp.: 42—43°. Diäthylester $C_{42}H_{82}O_4 = C_{38}H_{72}O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 41—43° (LEAN).

b) *β-Säure.* Amorph. Schmelzp.: 32—34°. In Alkohol löslicher, als die α-Säure. Verbindet sich nicht so leicht mit Alkohol, wie die α-Säure.

C. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 691—728*).

I. *Einbasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 691—696*).

Derivate der Butenolal-Säure HOC.CH:C(OH).CO₂H s. Hptw. Bd. I, S. 706 sub Nr. 3.

1. *Säuren $C_5H_6O_4$ (*S. 691*).

1) * ***Acetbrenztraubensäure, Pentandion(2,4)-Säure*** $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2H$ (*S. 691*). *Methylester $C_6H_8O_4 = C_5H_5O_4.CH_3$ (wahrscheinlich Diënolform; vgl. DRUDE, *B.* **30**, 955) (*S. 691*). Dielektricitätsconstante; elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311). Absorbirt flüssig elektrische Schwingungen stark (DRUDE, *B.* **30**, 955).

*Aethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_5O_4.C_2H_5$ (*S. 691*). (Wahrscheinlich Diënolform; vgl.: DRUDE, *B.* **30**, 955.) {*B.* Aus Aceton, Oxaläther (CLAISEN, STYLOS ....} D.R.P. 43897; *Frdl.* I, 218, II, 102). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *W.* **66**, 398. Elektrische Absorption: D., *B.* **30**, 955; *Ph. Ch.* **23**, 311. *S. 691, Z. 8 v. u. statt: „Säure $C_9H_{12}O_6$(?)" lies: „Säure $C_{12}H_{18}O_8$, welche durch Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser in Oxalsäure, Alkohol und symmetrische m-Oxytoluylsäure gespalten wird* (*Claisen, B.* ***22**, 3271*)". Verbindet sich mit Chloral zum Chloralid der Acetbrenztraubensäure (SCHIFF, *B.* **31**, 1305), mit Benzalanilin zu Aceto-Diphenyl-Oxy-Pyrrolon (SCH., GIGLI, *B.* **31**, 1307). Liefert mit Hydrazin und Kalilauge 3-Methylpyrazolcarbonsäure(5) $C_5H_6O_2N_2$.

3) ***Oxymethylenacetessigsäure, 2-Methylsäure-Buten(1)-ol(1)-on(3)*** $CH_3.CO.C[:CH(OH)].CO_2H$. *B.* Die Ester $CH_3.CO.C[:CH(OR)].CO_2.R$ ihrer Alkyläthersäuren entstehen durch Condensation der Ester der Acetessigsäure mit den Orthoameisensäureäthern.

Methylester $C_6H_8O_4 = C_5H_5O_4.CH_3$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetessigsäuremethylester (S. 317) durch Zersetzung des Kupfersalzes mittels verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **297**, 21). — Farbloses Oel. Kp_{57}: 110°. Kp_{750}: 185°. D^{15}: 1,186. — $Cu(C_6H_7O_4)_2$. Kornblumenblaue Blättchen aus heissem 80%igen Methylalkohol. Schmelzp.: 207—208°.

Aethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_5O_4(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetessigsäureäthylester (S. 217) mittels Wasser, bezw. sehr rasch mittels Sodalösung und Ansäuern der Lösung (CLAISEN, *A.* **297**, 20; D.R.P. 77 354; *B.* **28** Ref., 82). Aus Amidomethylenacetessigester durch Einwirkung von kaltem alkoholischen Kali (CL.). — *Darst.* Durch Ueberführen des Aethoxymethylenacetessigesters in das Kupfersalz mittels überschüssiger conc. wässeriger Kupferacetat-Lösung und Zersetzung des Salzes in Aether mittels verdünnter Schwefelsäure (CL.). — Farbloses Oel. Kp_{21}: 95°. Kp_{750}: 200°. D^{15}: 1,141. Schwer löslich in Wasser, blassgelb löslich in conc. Schwefelsäure. Besitzt stark saure Natur, röthet Lackmus, löst sich in Alkalicarbonaten leicht, in Kaliumacetat bei einigem Schütteln. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; LOEWE, *W.* **66**, 398. Elektrische Absorption: DR.; *B.* **30**, 954. Färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelgelbroth bis blutroth; spaltet sich beim Kochen der Lösung in n-Natronlauge in Acetessigester und ameisensaures Salz, beim Erwärmen mit Wasser theils in die gleichen Producte, theils in Kohlensäure, Alkohol und Oxymethylenaceton $CH_3.CO.CH:CH.OH$, welches sich zu Triacetylbenzol $C_6H_3(CO.CH_3)_3$ condensirt. Giebt durch Oxydation mit Silberoxyd Acetessigester und Kohlensäure. Verhalten gegen Phenylhydrazin: CLAISEN, *A.* **295**, 303. — Salze: CLAISEN. $NH_4.C_7H_9O_4$. Schneeweisse Nädelchen. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether. — $K.C_7H_9O_4$. Weisse Warzen aus heissem Alkohol. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_9O_4)_2$. Weisse Prismenbüschel aus wenig Wasser. — $Cu(C_7H_9O_4)_2$. Kornblumenblaue Prismen oder Täfelchen aus heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_7H_9O_4$. Nädelchen aus heissem Wasser.

Methoxymethylenacetessigsäure $C_6H_8O_4 = CH_3.CO.C[:CH(OCH_3)].CO_2H$. **Methylester** $C_7H_{10}O_4 = C_6H_7O_4.CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester, Orthoameisensäuremethyläther und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *A.* **297**, 19). — Oel. Kp_{16}: 150°.

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Oxymethylenacetessigsäureäthylesters mittels Jodmethyl (CLAISEN, *A.* **297**, 19). — Oel. Kp_{19}: 150—152°.

Aethoxymethylenacetessigsäure $C_7H_{10}O_4 = CH_3.CO.C[:CH(OC_2H_5)].CO_2H$. **Methylester** $C_8H_{12}O_4 = CH_3.CO.C(:CH.OC_2H_5).COOCH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester, Orthoameisensäureäthyläther und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *A.* **297**, 18). — Schwach gelbröthliches Oel. Kp: 265—268° unter einiger Zersetzung. Kp_{45}: 173—174°.

Aethylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3.CO.C(:CH.OC_2H_5).COOC_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester (1 Mol.-Gew.), Essigsäureanhydrid (2 Mol.-Gew.) und Orthoameisenäther (1 Mol.-Gew.) durch lebhaftes Sieden (30—40 Min.), Abdestilliren sofort nach dem Erhitzen bis 195° und Fractioniren des Rückstandes im Vacuum (CLAISEN, *A.* **297**, 16; D.R.P. 77354; *B.* **28** Ref., 82). Aus Oxymethylenacetessigester durch Aethylirung (Cl.). — Farblose, glykoldicke Flüssigkeit, beim Aufbewahren sich färbend. Kp_{15}: 149—151°. Kp: 264—266° unter einiger Zersetzung. D^{15}: 1,0737. Wird durch H_2SO_4 dunkelbraunroth, dann undurchsichtig schwarzgrün gefärbt. Giebt beim Erhitzen (100°, Rohr) mit Alkohol und etwas alkoholischer Salzsäure β-Aethoxycrotonsäureäther, bei längerer Berührung mit Wasser Oxymethylenacetessigester, durch Digestion mit Ammoniak in der Kälte Amidomethylenacetessigester. Giebt beim Erwärmen mit alkalischen Agentien intensive Rothfärbung unter Bildung von Glaukophansäure und Xanthophansäure (s. u.) (CLAISEN, *A.* **297**, 47). Verhalten gegen Phenylhydrazin: CLAISEN, *A.* **295**, 303.

Xanthophansäure $C_{18}H_{20}O_8$. *B.* Als Natriumsalz neben dem Natriumsalz der Glaukophansäure durch Erhitzen von Aethoxymethylenacetessigsäureäthylester (2 Mol.-Gew.) mit Natracetessigester (1 Mol.-Gew.) (CLAISEN, *A.* **297**, 49). — Orangegelbe Nadeln in Halbkugeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, kaum in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform; Lösung in conc. H_2SO_4 dunkelroth, beim Erwärmen schöne Fluorescenz (gelbroth in der Durchsicht, moosgrün in auffallendem Licht); färbt in alkoholischer Lösung die Haut intensiv roth mit einem Stich ins Rosaviolette. Wird von überschüssigem Alkali zersetzt; es entsteht eine farblose, bei 118—120° schmelzende Substanz ($C_{15}H_{16}O_7$?). — $Na.C_{18}H_{19}O_8$. Aus Alkohol kleine dumpfrothe Kryställchen. — $K.C_{18}H_{19}O_8$.

Glaukophansäure $C_{27}H_{26}O_{12}$. *B.* Als Natriumsalz neben dem Natriumsalz der Xanthophansäure durch Erhitzen von Aethoxymethylenacetessigester (2 Mol.-Gew.) mit Natracetessigester (1 Mol.-Gew.) (CLAISEN, *A.* **297**, 55). — Schwarze Nädelchen mit schwach bräunlich-grünem Oberflächenschimmer aus heissem Benzol. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heissem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Nitrobenzol, etwas in heissem Wasser; Lösung in conc. Schwefelsäure tief dunkelblau. Schmelzp.: 188—189°. — $Na.C_{27}H_{25}O_{12}$. Aeusserst feine Nädelchen und Flitter von grünem Bronzeglanz; in siedendem Alkohol tiefblau, etwas violettstichig, schwer löslich; dunkelblau löslich in siedendem Wasser.

2. *Säuren $C_6H_8O_4$ (*S. 692—693*).

1) ****Diacetessigsäure, 3-Methylsäure-Pentandion(2,4)*** $(CH_3.CO)_2CH.CO_2H$ (*S. 692*). **Methylester** $C_7H_{10}O_4 = C_6H_7O_4.CH_3$. *B.* Wie bei dem Aethylester (CLAISEN, *A.* **277**, 175). — Schmelzp.: 22—23°. Kp: 196—198°. Kp_{20}: 101—102°. D^{15}: 1,151. — $Cu(C_7H_9O_4)_2$ (bei 100°). Himmelblaue Krystalle.

***Aethylester** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4(C_2H_5)$ (*S. 692*). *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 65 g Acetylessigsäureäthylester in dem gleichen Volumen Aether mit 9 g Natriumäthylat, trägt das Ganze allmählich in ein auf 0° abgekühltes Gemisch aus 60 g Acetylchlorid und 100 g Aether und kocht $^1/_4$ Stunde lang (CLAISEN, *A.* **277**, 171). — Kp: 209—211°. Kp_{16}: 103—104°. D^{15}: 1,104 (CL.). Molekulare Verbrennungswärme: 972,4 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029). — Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natron entstehen nur Essigsäure und Acetessigester. NH_3O erzeugt 2,4-Dimethylisoxazol-3-Carbonsäureester $C_8H_{11}NO_3$. Hydrazin erzeugt 3,5-Dimethylpyrazol-4-Carbonsäureester und eine bei 243° schmelzende Verbindung $C_8H_8N_2O_2$ (ROSENGARTEN, *A.* **279**, 242). — $*Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Schmelzp.: 151° (CL.).

β-Acetyloxyisocrotonsäure $CH_3.C(O.C_2H_3O):CH.CO_2H$ (isomer mit Diacetessigsäure). **Aethylester** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 30 g Kupferacetylessigsäureäthylester (1 Mol.-Gew.), vertheilt in 250 ccm absolutem Aether, mit 4 Mol.-Gew. Acetylchlorid, gelöst in Aether, oder beim Behandeln von Acetylessigester mit Essigsäureanhydrid (NEF, *A.* **266**, 103; **276**, 206) und Natronlauge (PECHMANN, *B.* **25**, 1046; *A.* **278**, 225). — Flüssig. Kp: 212—214° (nicht unzersetzt). Kp_{12}: 98°. Kp_{29}: 116°. Unlöslich in Natronlauge. — Natriumäthylat spaltet in Essigäther und Acetessigester. Brom erzeugt bei —15° α- und γ-Bromacetessigester und Acetylbromid. Phenylhydrazin spaltet sofort β-Acetylphenylhydrazin ab.

2) ****Triacetsäure, Hexandion(3,5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 692*). Liefert mit conc. Ammoniak bei 100° 4,6-Dioxy-2-Picolin $CH_3.C_5H_2N(OH)_2$.

Das Anhydrid, Methylhydroxycumalin (?) $C_6H_6O_3 = CH_3.C{<}\begin{matrix}CH.C(OH)\\O\text{———}CO\end{matrix}{>}CH$ liegt wahrscheinlich in der Säure $C_6H_6O_3$ vor, die durch Verseifung des Acetoallylendicarbonsäureesters entsteht (RUHEMANN, WOLF, *Soc.* **69**, 1389; RUHEMANN, *Soc.* **71**, 326). — Trikline (HUTCHINSON, *Soc.* **69**, 1630) Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 244° zu einem braunen Oel. Unlöslich in $CHCl_3$ + Benzol, leicht in $CHCl_3$ + Aceton. Giebt durch Behandlung mit HCl in methylalkoholischer Lösung eine Verbindung $C_7H_8O_3$ (Schmelzp.: 139—140°), welche der Methylester der Acetoallylencarbonsäure $CH_3.CO.CH:C:CH.CO_2.CH_3$ zu sein scheint.

4) ***Glyoxylisobuttersäure, 2,2-Dimethyl-Butanon(3)-al(4)-Säure(1)*** $OHC.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Bei wiederholtem Umkrystallisiren des Lactons der Dioxyacetyldimethylessigsäure (s. unten) aus Methyl- oder Aethylalkohol unter Zugabe von Wasser: $\begin{matrix}(OH)CH.CO.C(CH_3)_2\\ O\text{———}CO\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}OCH.CO.C(CH_3)_2\\ CO_2H\end{matrix}$ (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **30**, 859). — Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in Aether; krystallisirt unverändert aus Eisessig oder Essigester, wird dagegen beim Erhitzen mit Wasser auf 60° (ebenso beim Schmelzen) unter Abspaltung von CO_2 in Isobutyrylformaldehyd übergeführt. Reducirt Ag- oder $KMnO_4$-Lösung in der Kälte; röthet durch SO_2 entfärbte Fuchsinlösung wieder. Wird von verdünnter Natronlauge in der Kälte in β-Dimethyläpfelsäure umgewandelt.

Dioxyacetyldimethylessigsäurelacton (Lacton der **2,2-Dimethylbutanon(3)-diol(4,4)-Säure**) $C_6H_8O_4 = \begin{matrix}(HO)HC.CO.C(CH_3)_2\\ O\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf die Monobromsubstitutionsproducte des γ-Methoxyacetyl-α-Dimethylessigsäuremethylesters oder des Acetats des γ-Oxyacetyl-α-Dimethylacetessigsäuremethylesters (S. 296) (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **30**, 857). Durch Einwirkung von Wasser auf Monobrom-γ-Oxydimethylacetessigsäurelacton (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2729). — Prismen. Schmelzp.: 168—169° (unter Entwickelung von CO_2). Lagert sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Aethyl- oder Methyl-Alkohol unter Zugabe von Wasser in Glyoxylisobuttersäure (s. oben) um.

Acetat des Dioxyacetyldimethylessigsäurelactons $C_8H_{10}O_5 = \begin{matrix}(CH_3.COO)CH.CO.C(CH_3)_2\\ O\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Lactons mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 90—100° (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 860). Existirt in zwei, in Alkali unlöslichen Formen: a) Schmelzp.: 114°. Farblose Prismen aus Alkohol. Leicht löslich in Aether. b) Schmelzp.: 154°. Farblose Prismen aus Alkohol oder Essigester. Schwer löslich in Alkohol.

Acetatmethyläther des 2,2-Dimethylbutanon(3)-diol(4,4)-Säuremethylesters $C_{10}H_{16}O_6$ = $(CH_3CO.O)(CH_3.O)CH.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$. *B.* Aus dem Monobromsubstitutionsproduct des Acetats des 2,2-Dimethylbutanonol(3,4)-Säuremethylesters (S. 296) und Na-Methylat in methylalkoholischer Lösung (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 863). — Schmelzp.: 54°. Kp: 220—240° (unter theilweiser Zersetzung).

3. * Säuren $C_7H_{10}O_4$ (*S. 693—694*).

2) ***3-Methylsäure-Hexandion(2,5), Acetonylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(COCH_3).CO_2H$ (*S. 694*). **Anhydrid der Diënol-Form, α-2-Acetylangelicalacton**
$C_7H_8O_3$ = $\underset{O\quad\quad\quad CO}{CH_3.C:CH.C:C(OH)(CH_3)}$. *Darst.* Isocarbopyrotritarsäure (s. Hptw. Bd. III, S. 716) wird erst bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung erhitzt und dann bei möglichst niedrigem Druck destillirt (KNORR, *A.* **303**, 136). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 63°. Kp: 216° unter Zersetzung. Kp_{100}: 159°. Kp_{45}: 150°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solventien. Verharzt beim Aufbewahren. Giebt mit alkoholischem $FeCl_3$ kornblumenblaue Färbung. Geht beim Kochen mit Wasser in das β-Lacton (s. u.) über. Mit conc. Schwefelsäure behandelt, liefert es Pyrotritarsäure (s. Hptw. Bd. III, S. 707). — $Na.C_7H_7O_3$. Aus dem Lacton und Natrium in Benzol. Weisses Pulver. — $Ba(C_7H_7O_3)_2$. $4H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Fe(C_7H_7O_3)_3.H_2O$. Blaues Krystallpulver.

Anhydrid der Ketenol-Form, β-2-Acetylangelicalacton $C_7H_8O_3$ = $\underset{O\quad\quad CO}{CH_3.C:CH.CH.CO.CH_3}$. *B.* Man kocht das α-Lacton 5 Minuten mit Wasser und filtrirt nach 12 Stunden ab (KNORR, *A.* **303**, 142). — Weisse Blättchen aus Chloroform oder Eisessig. Schmelzp.: 177—180°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 49,5 Thln. Chloroform, 121 Thln. Aceton, 296 Thln. Alkohol, 544 Thln. Benzol und 3948 Thln. Aether. Giebt keine Eisenchlorid-Reaction. Geht beim Destilliren in das α-Lacton über, ebenso beim Digeriren mit Natriumdraht und siedendem Benzol in das Natriumsalz des α-Lactons. Bei andauerndem Kochen mit Wasser entsteht Acetonylaceton. Wird durch conc. Schwefelsäure langsamer als das α-Derivat in Pyrotritarsäure verwandelt.

4. * Säuren $C_8H_{12}O_4$ (*S. 694*).

2) ***γ-Acetyl-α-Dimethylacetessigsäure, α-Dimethyltriacetsäure, 2,2-Dimethyl-Hexandion(3,5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$ oder $CH_3.C(OH):CH.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. **Methylester** $C_9H_{14}O_4$ = $C_8H_{11}O_4.CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in auf 110—120° erhitzten α-Dimethylacetessigsäuremethylester (neben Isobuttersäuremethylester): $2CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3 + H + (CH_3)_2CH.CO_2.CH_3$ (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1340). — Gelbliche Flüssigkeit von schwach saurer Reaction. Kp: 228—232°. Mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. in jedem Verhältniss mischbar; $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv roth. Wird beim Kochen mit Barytwasser oder durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Acetyl-Isobutyryl-Methan, CO_2 und Methylalkohol zerlegt. Wird von conc. Ammoniak in ein Trimethyl-α-Oxy-γ-Ketodihydropyridin übergeführt. — $Na.C_9H_{13}O_4$. Weisse, krystallinische Masse; reagirt auch bei 100° nicht mit CH_3J oder Chloressigester. — $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Blassblauer, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester, schwer in Petroleumäther.

Oxim $C_9H_{15}O_4N$ = $CH_3.C(OH):CH.C(:N.OH).C(CH_3)_2.CO.OCH_3$. Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 115° (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1341).

3) ****Acetonyllävulinsäure, Oktandion(4,7)-Säure(1)*** $CH_3.CO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Furalaceton mit Alkohol und conc. Salzsäure (KEHRER, IGLER, *A.* **32**, 1176). — Sechsseitige Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 75—76°. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Ag-Lösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Die Lösungen der Alkalisalze sind gelb gefärbt.

4) ***Säure*** $C_8H_{12}O_4$. *B.* Bei der Oxydation von Isoacetophoron erst mit KOBr, dann mit $KMnO_4$ (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 225). — Grosse, rhombische(?) Tafeln oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 102—103°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

5. * Säuren $C_9H_{14}O_4$ (*S. 694*).

2) ***4,4-Dimethyl-Heptandion(2,6)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Isoacetophoron mit verdünntem Permanganat; von den anderen Producten durch Vacuumdestillation zu trennen (BREDT, RÜBL, *A.* **299**, 175). — Wasserhelle,

ziemlich grosse (rhombisch, hemimorph; FOCK) Tafeln. Schmelzp.: 99—100°. Kp_{14}: 195° bis 210°. Leicht löslich in fast allen organischen Mitteln und in Wasser. Einbasische Säure. — $Ca(C_9H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle aus Wasser; zersetzt sich gegen 100°.

6. * Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ (*S. 694*).

3) ***γ-Acetyl-α-Diäthylacetessigsäure, Diäthyltriacetsäure, 3-Methylsäure-3-Aethyl-Heptandion(4,6)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$ oder $CH_3.C(OH):CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. Aethylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von Diäthylacetessigester mit Natrium auf 140—150° (CONRAD, GAST, *B.* 31, 2956). — Gelbliches Oel. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. — $Cu(C_{12}H_{19}O_4)_2$. Graublaue Masse aus Petroleumäther. Schmelzp.: 82°. Bei höherer Temperatur etwas flüchtig. Leicht löslich. — $HgCl_2$-Verbindung, $CH_3.C(O.HgCl):CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$. Krystallinische Masse aus Essigester. Schmelzp.: 152°.

4) ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\underset{O\text{——————————}CO}{CH(CH_3)_2.CH_2.\dot{C}H.CH(CO_2H).CH_2.\dot{C}H_2}$ (?). *B.* Entsteht neben Isononensäure bei 8-stdg. Kochen von 1 Thl. Monobromisoamylglutarsäure mit 30 Thln. Wasser (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 352). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 117,5°. Schwer löslich in kaltem Aether.

10. * Säuren $C_{18}H_{32}O_4$ (*S. 695*).

1) ****Stearoxylsäure, 9,10-Diketostearinsäure, Oktodekandion(9,10)-Säure(1)*** $C_8H_{17}.CO.CO.(CH_2)_7.CO_2H$ (*S. 695*). *Darst.* Man erhitzt unter Umschütteln ca. ½ Minute je 3 g gepulverte Stearolsäure mit Salpetersäure (D: 1,45) und kühlt dann (SPIECKERMANN, *B.* 28, 276). — Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. — Mit NH_3O + Alkohol entsteht Ketoketoximstearinsäure.

Ketoketoximstearinsäure, Oktodekanonoximsäure $C_{18}H_{33}O_4N = CH_3.(CH_2)_7.C(NOH).CO.(CH_2)_7.CO_2H$ oder $CH_3.(CH_2)_7.CO.C(NOH).(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Aus Stearoxylsäure und NH_3O, analog der Ketoximketobehensäure (s. u.) (SPIECKERMANN, *B.* **29**, 812). — Schmelzp.: 76—81°. Geht mit PCl_5 in Pelargyl-Azelaïnamidsäure über.

9,10-Diketoximstearinsäure $CH_3.(CH_2)_7.C(:N.OH).C(:N.OH).(CH_2)_7.CO_2H$ s. S. 186.

2) ****Ricinstearoxylsäure*** (*S. 695*). *B.* Durch 3-stdg. Stehenlassen von Ricinstearolsäure mit Vitriolöl und Eingiessen in Wasser (MANGOLD, *M.* **15**, 315).

11. * Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4 + H_2O$ (*S. 695*). Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Schmelzp.: 199° (JÜNGER, KLAGES, *B.* **28**, 3046). — Beim Kochen mit Barytwasser und Alkohol entsteht eine Säure $C_{18}H_{30}O_3$ (S. 268). Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in das Anhydrid über. Entfärbt alkalische $KMnO_4$-Lösung erst nach 24 Stunden.

Anhydrid, Lithofellolacton $C_{20}H_{34}O_3$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 2 g Lithofellinsäure, gelöst in 30 g absolutem Alkohol, mit 3 Tropfen conc. Salzsäure (JÜNGER, KLAGES, *B.* **28**, 3047). — Aeusserst zähflüssig. Kp_{16}: 245—248° (fast unzersetzt). $D^{17,5}$: 1,044. n_D: 1,50874 bei 17,5°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, mischbar mit Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht die Säure $C_{18}H_{30}O_3$.

12. * Dioxybehenolsäure, Behenoxylsäure, 13,14-Diketobehensäure, Dokosandion(13,14)-Säure(1) $C_{22}H_{40}O_4 = CH_3.(CH_2)_7.CO.CO.(CH_2)_{11}.CO_2H$ (*S. 696*). *B.* {Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und rauchender Salpetersäure (HAUSSKNECHT, *A.* **143**, 46;} GROSSMANN, *B.* **26**, 644). Man wäscht die rohe Säure mit warmem Ligroïn (SPIECKERMANN, *B.* **28**, 277). — Schmelzp.: 93,5° (GR.). Schmelzp.: 95° (SP., *B.* **29**, 812). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit NH_3O Ketoximketobehensäure und Diketoximbehensäure. Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol entsteht Oktyl-Dodekylsäurechinoxalin. Wird von rauchender Salpetersäure zu Brassylsäure (S. 314) oxydirt.

Methylester $C_{23}H_{42}O_3 = C_{22}H_{39}O_4.CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol) Schmelzpunkt: 63—63,5°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Aether (PIEPENBRINK, *Dissertation.* Heidelberg 1895).

Ketoximketobehensäure, Dokosanonoximsäure $C_{22}H_{41}O_4N = CH_3.(CH_2)_7.C(NOH).CO.(CH_2)_{11}.CO_2H$ oder $CH_3.(CH_2)_7.CO.C(NOH).(CH_2)_{11}.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Diketoximbehensäure bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Behenoxylsäure mit $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 3 Mol.-Gew. NaOH (+ wenig Alkohol von 95%) (SPIECKERMANN, *B.* **28**, 278; **29**, 812). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.:

85–86° (Sp., *B.* **29**, 812). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Mit PCl_5 + absolutem Aether entsteht Pelargyl-Brassylamidsäure.

13,14-Diketoximbehensäure $C_{22}H_{42}O_4N_2 = CH_3.(CH_2)_7.C(NOH).C(NOH).(CH_2)_{11}.CO_2H$ s. S. 187.

2. *Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 696–728*).

B. In Gegenwart von Natriumäthylat verbinden sich Ketone mit Bernsteinsäureester zu sauren Estern der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (Stobbe, *A.* **282**, 280; **308**, 67). Vgl. hierüber S. 283, Z. 1–6 v. o.

{Durch Zerlegung von zweifach gebromten alkylirten Acetessigestern mit alkoholischem Kali entstehen Mesaconsäure und deren Homologe ....} Zur Erklärung dieses Vorganges s. Ssemenow, *Ж.* **30**, 1009; *C.* **1899** I, 781; Conrad, *B.* **32**, 1005.

Unter den ungesättigten Säuren, welche die beiden Carboxyle in der 1,4-Stellung enthalten, lassen sich vier Gruppen — Citraconsäuren, Mesaconsäuren, Itaconsäuren und Aticonsäuren — unterscheiden, deren Constitutions-Unterschiede aus nachstehenden Formeln der Vertreter von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4$ und dem gleichen Kohlenstoffskelett erhellt:

$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}>CH.C.CO_2H$ $\ddot{}$ $H.C.CO_2H$	$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}>CH.C.CO_2H$ $\ddot{}$ $CO_2H.C.H$	$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}>C:C\quad CO_2H$ $CH_2.CO_2H$	$\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}\geqslant C.CH.CO_2H$ $CH_2.CO_2H$
Dimethylcitraconsäure	Dimethylmesaconsäure	Dimethylitaconsäure	Dimethylaticonsäure.

(Dimethylcitraconsäure und Dimethylmesaconsäure:) stereoisomer.

Die isomeren Säuren dieser vier Gruppen (Fittig, *A.* **304**, 117) können in einander übergeführt werden. Durch Kochen mit Natronlauge gehen die Citraconsäuren — schwerer die Mesaconsäuren — in Itaconsäuren über, die Itaconsäuren ihrerseits werden zum Theil (durchschnittlich zu 15%) in Aticonsäuren verwandelt, welch' letztere aber — in reinem Zustande mit Natronlauge gekocht — grösstentheils wieder in Itaconsäuren zurückverwandelt werden. Die Anhydride der Itaconsäuren und Citraconsäuren wandeln sich beim Erhitzen in einander — unter Herstellung eines Grenzzustandes — um. Die Citraconsäuren werden in Mesaconsäuren verwandelt, wenn man ihre Lösung in Chloroform mit einem Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt und dann dem directen Sonnenlichte aussetzt.

Die Citraconsäuren sind dadurch charakterisirt, dass sie schon beim Sieden ihrer wässerigen Lösung in Anhydride übergehen, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Die Baryum- und Calcium-Salze der Itaconsäuren sind in Wasser sehr schwer, diejenigen der Mesaconsäuren sehr leicht löslich. Die Aticonsäuren sind in Aether (und anderen Lösungsmitteln) viel leichter löslich als die Itaconsäuren und werden in wässeriger Lösung schon bei Wasserbadtemperatur langsam zersetzt. Die Citraconsäuren, Itaconsäuren, Aticonsäuren bilden selbständige Anhydride, die Mesaconsäuren sind zur Anhydridbildung nicht befähigt.

Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff gehen die Itaconsäuren in Paraconsäuren über:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C:C\quad CO_2H\\ \qquad\quad CH_2.CO_2H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH(CO_2H).CH_2\\ \quad O\text{------}\quad CO\end{array}.$$

I. * Säuren $C_4H_4O_4$ (*S. 697–706*).

1) * ***Fumarsäure, Butendisäure*** $\begin{array}{c}CO_2H.C.H\\ \ddot{}\\ HC.CO_2H\end{array}$ (*S. 697*). *B.* Durch Spaltung von Protocetrarsäure mit Akalien (neben Cetrarsäure) (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 300). Entsteht neben anderen Producten beim Erwärmen von 2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) mit verdünnter Salpetersäure (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 198). Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Jodbernsteinsäure (Brunner, Chuard, *B.* **30**, 201). Bei der Destillation der Crassulaceen-Aepfelsäure im Vacuum, in geringer Menge (Aberson, *B.* **31**, 1440). Der Dimethylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des 1,1,2,2-Aethantetracarbonsäuredimethylesters (Walker, Appleyard, *Soc.* **67**, 772). Bei langsamem Erhitzen von Dicarbintetracarbonsäure (Bischoff, *B.* **29**, 1292). Beim Erhitzen von Maleïnsäure mit conc. Rhodankaliumlösung (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 323).

Schmelzp.: 286–287° (im geschlossenen Röhrchen) (Michael, *B.* **28**, 1631). Elektrisches Leitungsvermögen: Kortright, *Am.* **18**, 370. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

*S. 697, Z. 22 v. u. statt: „Tanatar, Ж. **22**, 310" lies: „Tanatar, A. **273**, 33".*

Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110° entsteht 1-Phenylpyrazolidon(5)-Carbonsäure(3), mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht bei 140° Phenylhydrazinbernsteinsäurephenylhydrazid (Hptw. Bd. IV, S. 741).

S. 698, Z. 7 v. o. statt: „Michaëlis" lies: „Michael".

Verbindung mit Schwefelsäure $C_4H_4O_4 + 2H_2SO_4$. Monokline Täfelchen (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 212).

Salze: $(NH_3O)_2.C_4H_4O_4$. Glänzende, monokline Nadeln (aus heissem Alkohol). Löslich in 18 Thln. Wasser bei 15° (TANATAR, *B.* **29**, 1477). Schwer löslich in Alkohol. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung entstehen i-Aepfelsäure u. s. w. — $N_2H_4.C_4H_4O_4 + 3H_2O$. *B.* Aus 2,35 g Fumarsäure, gelöst in Alkohol, und 1 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, FÖRSTERLING, *J. pr.* [2] **51**, 598). Nadeln (aus verdünntem Alkohol und Aether). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Benzaldehyd Benzalazin. Wird beim Kochen mit Aceton nicht verändert.

* **Monoäthylester (Aethylfumarsäure)** $C_6H_8O_4 = HO_2C.CH:CH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 699*). *B.* Durch kurzes Erwärmen von Fumarsäure mit $^1/_2$%iger alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651). — Schmelzp.: 66°. Kp_{16}: 147°.

***Diäthylester** $C_8H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 699*). Giebt mit HClO Dichlorbernsteinsäureester (HENRY, *C.* **1898 II**, 663). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 210° entsteht Thiobernsteinsäureäthylester. Mit C_2H_5J und Zink entsteht Aethylbernsteinsäureester.

Bischloräthylester $C_8H_{10}O_4Cl_2 = C_4H_2O_4(CH_2.CH_2Cl)_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erwärmen auf 100° von Fumarylchlorid mit $CH_2Cl.CH_2(OH)$ (VORLÄNDER, *A.* **280**, 201). — Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn. Mit fumarsaurem Silber entsteht Fumarsäureäthylenester u. s. w.

Di-l-Amylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_4H_2O_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{10}: 165° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 0,9696. n_D: 1,4495. $[\alpha]_D$: +5,93° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 379, 576).

Aethylenester $(C_6H_6O_4)_2 = (C_4H_2O_4.C_2H_4)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° von 33 g fumarsaurem Silber mit 32 g Aethylenbromid (VORLÄNDER, *A.* **280**, 188). Man extrahirt mit $CHCl_3$. — Mikroskopische Krystalle (aus 1 Thl. Alkohol + 1 Thl. $CHCl_3$). Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, Ligroïn und CCl_4. Polymerisirt sich bei 5-stdg. Erhitzen auf 155°. Zerfällt beim Erhitzen mit HBr in Aethylenbromid und Fumarsäure.

Iso-Fumarsäureäthylenester $C_6H_6O_4 = C_4H_2O_4.C_2H_4$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 170° von 1 Thl. Maleïnsäureäthylenester mit 20 Thln. $CHCl_3$ (oder Eisessig) und etwas Jod (VORLÄNDER, *A.* **280**, 194). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 90—92°. Verhält sich ganz wie Fumarsäureäthylenester, schmilzt aber niedriger und ist leicht löslich in Aceton.

Fumarsäureperoxyd $C_4H_2O_4$. *B.* Wie Succinylperoxyd (S. 284) (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1726). — Sehr unbeständiges Pulver. Verpufft bei 80°. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Anilin oder alkoholisches NH_3 bewirken heftige Explosion.

* **Chlorfumarsäure** $C_4H_3O_4Cl = CO_2H.CCl:CH.CO_2H$ (*S. 699*). *B.* Entsteht aus 2,3-Dichlorbernsteinsäure (S. 285) und conc. Kalilauge bei 0° oder aus Allo-2,3-Dichlorbernsteinsäure beim Kochen mit Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 393). — Das Chlorid der Chlorfumarsäure entsteht aus Oxalessigsäureester und PCl_5. — Entsteht bei 14-tägigem Stehen von Acetylendicarbonsäure mit Salzsäure von 20% (M., *J. pr.* [2] **52**, 321; vgl. BANDROWSKI, *B.* **15**, 2695). — Tafeln (aus Eisessig). Verliert beim Stehen mit Kalilauge bedeutend rascher Chlor als Chlormaleïnsäure (M., *J. pr.* [2] **52**, 305). Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung entsteht Trichlorbrenztraubensäure. — $Pb.C_4HO_4Cl$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_4HO_4Cl$. Wasserfreier Niederschlag, aus Blättchen bestehend (M.).

* **Diäthylester** $C_8H_{11}O_4Cl = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 700*). Kp_{10}: 127° (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* **69**, 532). Liefert mit verdünntem Ammoniak die Ester $NH_2.CO.C_2HCl.CO_2.C_2H_5$ und $NH_2.C_2H.(CO_2.C_2H_5)_2$. Hydrazin erzeugt Pyrazolon(5)-Carbonsäureester(3). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_{24}H_{22}N_4O_6$ (Hptw. Bd. IV, S. 707, Z. 13 v. u.).

Di-l-Amylester $C_{14}H_{23}O_4Cl = C_4HClO_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{14}: 187° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,0560. n: 1,4613. $[\alpha]_D$: +5,78° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 380, 576).

***Chlorid** $C_4HO_2Cl_3 = C_2HCl(COCl)_2$ (*S. 700*). Ist in reinem Zustand optisch inactiv (WALDEN, *B.* **30**, 2886).

* **Bromfumarsäure** $C_4H_3O_4Br = CO_2H.CBr:CH.CO_2H$ (*S. 700*). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von HNO_3 auf 2,4-Dibromcyclopentendion(1,3) (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 203). — *Darst.* Man kocht 1 Thl. Dibrombernsteinsäure 4 Stunden lang mit 3 Thln. Wasser, engt die Lösung auf $^2/_3$ ein, sättigt theilweise mit HCl, erhitzt dann 2 Stunden lang und concentrirt schliesslich auf dem Wasserbade. Man krystallisirt das

Product aus Essigäther um (MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 301). — Schmelzp.: 185—186° (M.). Verliert beim Stehen mit Kalilauge viel rascher Brom als Brommaleïnsäure (M.). Das Silbersalz entwickelt aber beim Stehen mit Wasser langsamer CO_2, als brommaleïnsaures Silber (M.). — $K.C_4H_2O_4Br$. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 4,04 Thle. (M.). (Trennung von Brommaleïnsäure). — *$Pb.C_4HO_4Br + 2H_2O$. Niederschlag, der bald in Prismen übergeht (M.).

Di-l-Amylester $C_{14}H_{23}O_4Br = C_4HBrO_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{15}: 185—187° (i. D.). D^{20}_4: 1,1683. n: 1,4700. $[\alpha]_D$: +5,99° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 380).

***Dibromfumarsäure** $C_4H_2O_4Br_2 = CO_2H.CBr:CBr.CO_2H$ (*S. 700*). ***Diäthylester** $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 701*). Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung mit Zinkspähnen im Rohr auf 90° wird mehr Brom abgespalten, als aus Dibrommaleïnsäureester (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] **52**, 530).

Dijodfumarsäure s. *Acetylendicarbonsäuredijodid Hptw. Bd. I, S. 706 u. Spl. dazu.*

2) ****Maleïnsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.C.H \\ \ddot{} \\ CO_2H.C.H \end{matrix}$ (*S. 701*). *B.* Bei der Destillation der Crassulaceen-Aepfelsäure im Vacuum, in geringer Menge (ABERSON, *B.* **31**, 1440). Beim Behandeln von 5,5,5-Tribromacetacrylsäure mit Soda (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 199). — Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIGHT, *Am.* **18**, 370. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687. Erhitzt man Maleïnsäure für sich (SKRAUP, *M.* **14**, 500) oder mit Wasser auf 135° (SK., *M.*, **12**, 112), so entstehen Fumarsäure und etwas inactive Aepfelsäure. Wandelt sich beim Erhitzen mit conc. wässeriger Rhodankaliumlösung in Fumarsäure um. Gegen Phenylhydrazin verhält sich Maleïnsäure wie Fumarsäure. Für Chlorophyll führende Pflanzen, Algen und niedere Wasserthiere ist Maleïnsäure giftiger als Fumarsäure (ISHIZUKA, *C.* **1897** I, 934).

Salze: $N_2H_4.C_4H_4O_4 + H_2O$. Pulver. Schmelzp.: 127° (CURTIUS, FÖRSTERLING, *B.* **27**, 770; *J. pr.* [2] **51**, 393). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisirt auch mit $2H_2O$. Unbeständig. Benzaldehyd erzeugt Benzalazin. Mit überschüssigem Aceton entsteht maleïnsaures 3,5,5-Trimethylpyrazolin. — *$Ba.C_4H_2O_4 + H_2O$ (bei 100°). 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 0,5837 Thle. (VORLÄNDER, *A.* **280**, 192).

Di-l-Amylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_4H_2O_4.(C_5H_{11})_2$. Kp_{29}: 170° (i. D.). D^{20}_4: 0,9747. $[\alpha]_D$: +4,62°. n_D: 1,4472 (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 379).

Aethylenester $(C_6H_6O_4)_2 = (C_4H_2O_4.C_2H_4)_2$. *B.* Aus 33 g maleïnsaurem Silber und 20 g Aethylenbromid (VORLÄNDER, *A.* **280**, 191). — Sehr zähes Gummi. Nicht destillirbar. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Zerfällt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° in Aethylenbromid und Fumarsäure. Liefert beim Erhitzen mit 20 Thln. $CHCl_3$ (oder Eisessig) und etwas Jod auf 170° Isofumarsäureäthylenester (S. 322). Liefert beim Erwärmen mit Natriumamalgam + Eisessig Bernsteinsäureäthylenester.

***Anhydrid** $C_4H_2O_3$ (*S. 702, Z. 15 v. u.*). *Darst.* Man destillirt ein Gemenge gleicher Volumina Fumarsäure und P_2O_5 (TANATAR, *A.* **273**, 31). Man erhitzt ein Gemisch aus 119 g roher Aepfelsäure und 172 g PCl_5 erst einige Stunden auf 100°, dann unter zeitweisem Zusatz von wenig CCl_4 bis auf 200—220°, wobei das Maleïnsäureanhydrid überdestillirt (VAN DER RIET, *A.* **280**, 216). — Schmelzp.: 56—57° (TANATAR). Schmelzp.: 50,5° bis 51°. $D^{19,2}_4$: 0,93389. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 135. Verbindet sich mit trockenem Chlor an der Sonne. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 105—110° entsteht ein Gemenge aus d- und l-Asparagin. Hydrazinhydrat erzeugt Aminomaleïnimid, Maleïnhydrazid u. s. w.

Chlormaleïnsäure** $C_4H_3O_4Cl = CO_2H.CCl:CH.CO_2H$ (*S. 702*). a) **α-Derivat (*S. 702*). *B.* Die Säure entsteht bei eintägigem Stehen einer Lösung von Trichloracetyl-β-Chloracrylsäure in Soda (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 507): $CCl_3.CO.CCl:CH.CO_2H + H_2O = C_4H_3ClO_4 + CHCl_3$. Bei 4-stdg. Kochen von 4 g Dichlorbernsteinsäure mit 50 ccm Wasser und 4 g Natriumacetat + wenig Essigsäure (VAN DER RIET, *A.* **280**, 227). Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen einer wässerigen Lösung von dichlorbernsteinsaurem Natrium (M., T.). Das Anhydrid entsteht bei 12-stdg. Erhitzen auf 145° von 10 g Dichlorbernsteinsäure mit 22 g Essigsäureanhydrid (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 331). — Schmelzp.: gegen 108° (Z., F.); 114—115° (M. T.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht bei 180° in das Anhydrid über. Beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Zinkspähnen entsteht Fumarsäure. — $Ca.C_4HO_4Cl + 4H_2O$. Undeutlich krystallinisch. — $Sr.C_4HO_4Cl + 4^1/_2H_2O$. Silberglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser (v. D. R.). — $Ba.C_4HO_4Cl + 2H_2O$. Nadeln. (Z., F., v. D. R.). Blättchen (M., T.). Verliert bei 120° $1^1/_2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_4HO_4Cl$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

***Diäthylester** $C_8H_{11}O_4Cl = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 703*). Liefert mit alkoholischem NH_3 Aminofumarsäureester und mit wässerigem NH_3 Aminomaleïnsäureamid (Kp_{15}: 122°) (Ruhemann, Tyler, *Soc.* **69**, 535).

Di-l-Amylester $C_{14}H_{23}O_4Cl = C_4HClO_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{25}: 185° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,0555. n: 1,4592. $[\alpha]_D$: +4,03° (Walden, *Ph. Ch.* **20**, 380).

***Anhydrid** C_4HO_3Cl (*S. 703*). *B.* Bei einstdg. Kochen von 10 g Isodichlorbernsteinsäureanhydrid (van der Riet, *A.* **280**, 226). Man erhitzt 100 g Chlorfumarsäure mit 35 g $POCl_3$ auf 200° (Thomas, *Bl.* [3] **13**, 847). — *Darst.* Gleiche Gewichtstheile Chlorfumarsäure und P_2O_5 werden im Vacuum destillirt (Walden, *B.* **30**, 2885). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 0°. Wandelt sich bald in eine bei 34,5° schmelzende Modification um. Kp_{25}: 95° (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 508). Liefert mit flüssigem Chlor + Wasser an der Sonne Trichlorbernsteinsäure

c) ****Chlormaleïnsäure von Bandrowski*** *ist Chlorfumarsäure*, s. S. 322 (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 32).

***Dichlormaleïnsäure** $C_4H_2O_4Cl_2 = CO_2H.CCl:CCl.CO_2H$ (*S. 703*). *B.* Beim Stehen von Hexachlorcyclohexendion oder Perchloracetylacrylsäure mit einem grossen Ueberschuss von verdünnter Chlorkalklösung (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 510).

***Anhydrid** $C_4O_3Cl_2$ (*S. 703*). Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Dichlormaleïnsäure und dann Dichlormaleïnimid (Dunlap, *Am.* **18**, 340).

***Brommaleïnsäure** $C_4H_3O_4Br = CO_2H.CBr:CH.CO_2H$ (*S. 704*). *Darst.* Durch Destillation von 50 g Dibrombernsteinsäure mit 25 g P_2O_5 an der Luft und nochmalige Destillation der übergegangenen Flüssigkeit über etwas P_2O_5 im Vacuum gewinnt man das Anhydrid, das man mit Wasser zerlegt (Walden, *B.* **30**, 2886). Man kocht 1 Thl. Dibrombernsteinsäure 5 Stunden lang mit 4 Thln. Wasser, verdunstet die Lösung im Vacuum und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Essigäther um (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 296). — Schmelzp.: 140—141° (rasch erhitzt) (M.). Beim Stehen der wässerigen Lösung mit Zink entsteht Fumarsäure (M.). — $Na.C_4H_2O_4Br$. Sternartig gruppirte, derbe, prismatische Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in Wasser. Krystallisirt bald wasserfrei, bald mit 1 Mol. H_2O (Lossen, Riebensahm, *A.* **300**, 40). — $K.C_4H_2O_4Br$. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 28,8 Thle. (M.) (Unterschied von Bromfumarsäure). — *$Pb.C_4HO_4Br + \frac{1}{2}H_2O$(?): Lossen, Mendthal, *A.* **300**, 37.

Di-l-Amylester $C_{14}H_{23}O_4Br = C_4HBrO_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{13}: 175—177° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,1561. n: 1,4712. $[\alpha]_D$: +4,58° (Walden, *Ph. Ch.* **20**, 381).

***Anhydrid** C_4HO_3Br (*S. 705*). *B.* Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit PCl_5 (Bischoff, *A.* **280**, 209).

Chlorbrommaleïnsäure $C_4H_2O_4ClBr = CO_2H.CCl:CBr.CO_2H$. *B.* Man erhitzt Chlorfumarsäurechlorid mit Brom und Eisen auf 80°, zerlegt das gebildete Chlorid durch Wasser und destillirt die gebildete Säure (Vandevelde, *Bl.* [3] **13**, 995).

Diäthylester $C_8H_{10}O_4ClBr = C_4ClBrO_4(C_2H_5)_2$. Kp: 254° (Vandevelde).

Anhydrid C_4O_3ClBr. Schmelzp.: 113°. Kp: 203° (Vandevelde). Sublimirbar.

***Acetylendicarbonsäuredijodid** $C_4H_2O_4J_2 = CO_2H.CJ:CJ.CO_2H$ (*S. 706*) *ist wahrscheinlich Dijodfumarsäure* (Bruck, *B.* **26**, 846). — Beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser entstehen Ameisensäure, CO_2, AgJ. — *$Ag_2.\bar{A}$. Verpufft bei 140°.

Dimethylester $C_6H_6O_4J_2 = C_4J_2O_4(CH_3)_2$. Glänzende Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 126° (Bruck, *B.* **26**, 846).

Diäthylester $C_8H_{10}O_4J_2 = C_4J_2O_4(C_2H_5)_2$. Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88,5° (Bruck, *B.* **26**, 847).

Chlorid $C_4O_2Cl_2J_2 = COCl.CJ:CJ.COCl$. Plättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 49° (Bruck).

4) ****Methylenmalonsäure, Methylsäure-Propen*** $CH_2:C(CO_2H)_2$ (*S. 706*). **Diäthylester** $C_8H_{12}O_4 = CH_2:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei vorsichtiger Destillation von Para-Methylenmalonsäureester (s. unten) (Haworth, Perkin, *Soc.* **73**, 341). — Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 208—210°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Addirt Brom. Polymerisirt sich freiwillig zu Meta-Methylenmalonsäurediäthylester.

***Paramethylenmalonsäurediäthylester** $(C_8H_{12}O_4)_n = [CH_2:C(CO_2.C_2H_5)_2]_n$, *identisch mit der im Hptw. S. 706 sub 4a) als „feste Modification des Dimethylenmalonsäurediäthylesters" beschriebenen Verbindung.* *B.* Bei der Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureester (neben anderen Producten); die Fraction, welche bei der Destillation unter 70 mm Druck bei 130—190° übergeht, liefert bei nochmaliger Fractionirung ein Oel (Kp: 200—212°), das sich beim Stehen zu Para-Methylenmalonsäureester polymerisirt (Haworth, Perkin, *Soc.* **73**, 340). Durch Einwirkung von Diäthylamin auf ein Gemenge von Formaldehyd und Malonsäureester (Komppa, *C.* **1898** II, 1169). — Harte, wachsartige

Masse. Schmelzp.: 146—150° (H., P.); 155° (K.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol, ziemlich in warmem Eisessig. Giebt bei der Destillation (vgl. auch TANATAR, *A.* **273**, 48) monomolecularen Methylenmalonsäureester, mit alkoholischem Kali cis-Tetramethylendicarbonsäure(1,3).

Metamethylenmalonsäurediäthylester $(C_8H_{12}O_4)_n$. *B.* Aus Methylenmalonsäureester beim Stehen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 341). — Harte, hornartige, durchsichtige Masse, sehr wenig löslich, sintert bei 225°, zersetzt sich bei 240—250°.

2. *Säuren $C_5H_6O_4$ (*S. 706—714*).

1) ****Itaconsäure, 2-Methylsäure-Buten(1)-Säure(4)*** $CH_2:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 707*). *B.* Aequimolekulare Mengen von Brenztraubensäure und Malonsäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig im Wasserbade erhitzt; daneben entstehen Säuren $C_5H_8O_5$ (GARZAROLLI-TURNLACKH, *M.* **20**, 467). — Schmelzp.: 161° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr wenig in Chloroform, CS_2, Benzol und Ligroïn. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (FITTIG, LANGWORTHY, *A.* **304**, 145). K: 0,0151. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge grösstentheils in Mesaconsäure (S. 326) um. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Itaweinsäure (F., KÖHL, *A.* **305**, 41). Wird durch Natriumamalgam leicht zu Brenzweinsäure reducirt (F., L.). Ergiebt bei kurzem Erhitzen mit $^1/_2$%iger alkoholischer Salzsäure ein Gemisch der neutralen Ester mit Itacon-α-Alkylestersäuren (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651). — $Ba.C_5H_4O_4 + {}^1/_2H_2O$. In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. 100 Thle. Lösung bei 20° enthalten 7,61 Thle. (F., L.). — $Cu.C_5H_4O_4$ + 2 und $3H_2O$. Grüne Krystalle (FRANZ, *M.* **15**, 218).

Monomethylester, Itacon-α-Methylestersäure $C_6H_8O_4 = CH_2:C(CO_2H).CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Beim kurzen Erwärmen von Itaconsäure mit $^1/_2$%iger alkoholischer Salzsäure. Aus Itaconsäureanhydrid und Methylalkohol (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651). — Schmelzp.: 67°. Kp_{12}: 149°.

***Dimethylester** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$ (*S. 707*). Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester zu Pyrazolindicarbonessigsäure-Trimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **27**, 879).

Monoäthylester, Itacon-α-Aethylestersäure $C_7H_{10}O_4 = CH_2:C(CO_2H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim kurzen Erwärmen von Itaconsäure mit $^1/_2$%iger alkoholischer Salzsäure. Aus Itaconsäureanhydrid und Alkohol (A., D.). — Schmelzp.: 45°. Kp_{12}: 153°.

Di-l-Amylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_4O_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{10}: 170—172°. $D^{20}{}_4$: 0,9657. n: 1,4485. $[\alpha]_D$: +4,97° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 383).

***Anhydrid** $C_5H_4O_3$ (*S. 707*). Vereinigt sich mit Alkoholen zu Itacon-α-Alkylestersäuren (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651).

2) ****Citraconsäure, Methylbutendisäure (cis-Form)*** $\begin{matrix}CH_3.C.CO_2H\\ \parallel \\ H.C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 708*). Dünne, flache Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 91° u. Zers. Sehr leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Chloroform, sehr wenig in CS_2, Benzol und Ligroïn. Flüchtig mit Wasserdämpfen (infolge von Anhydridbildung) (FITTIG, LANGWORTHY, *A.* **304**, 147). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIGHT, *Am.* **18**, 370. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120° zum Theil in Itaconsäure, beim Erhitzen auf 180° in Mesaconsäure über. Wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge in Itaconsäure und dann in Mesaconsäure um. Bleibt bei tagelangem Kochen mit Eisessig unverändert (GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 471). Beim Schimmeln einer 0,2%igen wässerigen Lösung entsteht eine Säure $C_5H_8O_5$ (LE BEL, *Bl.* [3] **11**, 294). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Brenztraubensäure (FITTIG, KÖHL, *A.* **305**, 49). Lagert sich in Chloroformlösung mit wenig Brom im Sonnenlicht in Mesaconsäure um. — *$Ba.C_5H_4O_4 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. 100 Thle. Lösung enthalten bei 12° 0,29 Thle. (F., L.). — $Cu.C_5H_4O_4 + H_2O$ (bei 102°). Blaue Krystalle (FRANZ, *M.* **15**, 217).

***Dimethylester** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$ (*S. 709*). Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester zu Methylpyrazolintricarbonsäuretrimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **27**, 877).

***Diäthylester** $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 709*). D^{16}: 1,0471. D^{76}: 1,0137. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,49 bei 16° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237).

Di-l-Amylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_4O_4(C_5H_{11})_2$. Kp_{25}: 179° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 0,9661. n: 1,4500. $[\alpha]_D$: +4,14° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 382).

***Anhydrid** $C_5H_4O_3$ (*S. 709*). Kp_{15}: 99—100° (FRANZ, *M.* **15**, 210). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 Methylasparagin (PIUTTI, *B.* **31**, 2039).

* **Chlorcitraconsäure** $C_5H_5O_4Cl$ (*S. 709*). *B.* Das Anhydrid entsteht beim Kochen von Mesa- oder Citradichlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Kalilauge (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 385). Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Trichloracetylchlormethacrylsäure (S. 257) in Soda mit Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 512).

* **Anhydrid** $C_5H_3O_3Cl$ (*S. 709*). Schüppchen (aus CCl_4). Schmelzp.: 101—102° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 512); 99° (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* **295**, 59).

* **Bromcitraconsäure** $C_5H_5O_4Br$ (*S. 709*). Das Silbersalz entwickelt beim Erhitzen mit Wasser auf 105° schneller CO_2, als brommesaconsaures Silber (MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 316).

* **Anhydrid** $C_5H_3O_3Br$ (*S. 709*). *B.* Entsteht beim Destilliren von Brommesaconsäure (LOSSEN, GERLACH, *B.* **27**, 1855). — Kp: 235—238° (i. D.) (unter Zersetzung) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 318). $D^{17,4}$: 1,2482. $D^{65,7}$: 1,2174. Magnetisches Drehungsvermögen: 5,54 bei 17,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237). — Beim Behandeln mit Wasser und Zinkspähnen entsteht Mesaconsäure.

S. 709, Z. 24 v. u. statt: „Spl. 1, 103“ lies: „Spl. 1, 351“.
S. 709, Z. 3 v. u. statt: „Spl. 1, 104“ lies: „Spl. 1, 351“.

3) * ***Mesaconsäure, Methylbutendisäure (trans-Form)*** $\begin{matrix} CO_2H.C.CH_3 \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 710*).
B. Beim Behandeln einer Lösung von Citraconsäure, gelöst in Aether + $CHCl_3$, mit einigen Tropfen einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ an der Sonne (FITTIG, *B.* **26**, 46). Aus Itaconsäure durch Kochen mit Natronlauge (F., *A.* **304**, 152). — *Darst.* Citraconsäure wird in Aether-Chloroformlösung mit wenig Brom dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Die Mesaconsäure fällt sofort aus (F., LANGWORTHY, *A.* **304**, 148). — Pulver. Schmelzp.: 202°. Sehr wenig löslich in Chloroform, CS_2 und Ligroïn. In Aether viel löslicher, als Citraconsäure. Am besten aus Wasser oder Aether-Ligroïn zu krystallisiren. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 495; KORTRIGHT, *Am.* **18**, 370. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Bleibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge grösstentheils unverändert und geht nur zum kleinen Theil dabei in Itaconsäure über (F., L.). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Brenztraubensäure (F., KÖHL, *A.* **305**, 47). Liefert beim kurzen Erwärmen mit ½%iger alkoholischer Salzsäure α-Alkylestersäuren (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651). — * $Ba.C_5H_4O_4 + 4H_2O$. 100 Thle. wässeriger Lösung bei 15,5° enthalten 4,6 Thle. (F., L.).

Verbindung mit Schwefelsäure: $C_5H_6O_4 + H_2SO_4$. *B.* Beim Abkühlen einer Lösung von Mesaconsäure in der dreifachen Menge H_2SO_4 (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 213). — Krystalle.

α-Monomethylester, Mesacon-α-Methylestersäure $C_6H_8O_4 = CH_3.C.(CO_2H):CH.CO_2.CH_3$. *B.* Beim kurzen Erwärmen von Mesaconsäure mit ½%iger methylalkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651). — Schmelzp.: 36°. Kp_{15}: 145°.

β-Monomethylester, Mesacon-β-Methylestersäure $C_6H_8O_4 = CH_3.C.(CO.OCH_3):CH.CO_2H$. *B.* Bei der halbseitigen Verseifung von Mesaconsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651). — Schmelzp.: 61—62°.

S. 711, Z. 20 v. o. statt: „A. 48, 195“ lies: „A. ***248****, 195“.*

α-Monoäthylester, Mesacon-α-Aethylestersäure $C_7H_{10}O_4 = CH_3.C.(CO_2H):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim kurzen Erwärmen von Mesaconsäure mit ½%iger alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651). — Schmelzp.: 42°. Kp_{15}: 150°.

* **β-Monoäthylester, Mesacon-β-Aethylestersäure** $C_7H_{10}O_4 = CH_3.C(CO_2.C_2H_5):CH.CO_2H$ (*S. 711, Z. 23 v. o.*). *B.* Bei der halbseitigen Verseifung von Mesaconsäurediäthylester (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* **30**, 2651, 2653). — Schmelzp.: 67—68°.

Di-l-Amylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_4O_4.(C_5H_{11})_2$. Kp_{20}: 183—184° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 0,9698. n: 1,4548. $[\alpha]_D$: + 5,93° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 382, 577).

Chlormesaconsäure $C_5H_5O_4Cl = CH_3.C(CO_2H):CCl.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Chlorcitraconsäure beim Versetzen (unter Kühlung) einer Lösung von 1 Thl. Citradichlorbrenzweinsäure (S. 291) in 2 Thln. Wasser mit 1 Thl. einer conc. Kalilösung (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 389). Beim Kochen von Citradichlorbrenzweinsäure mit Aetzbarytlösung (M., T., *J. pr.* [2] **52**, 339). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 208° bis 209°. Sublimirt in Platten. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba.C_5H_3O_4Cl + 4H_2O$. Grosse Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Brommesaconsäure $C_5H_5O_4Br = CH_3.C(CO_2H):CBr.CO_2H$. *B.* Entsteht neben HBr und wenig Brommethacrylsäure beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Citradibrombrenzweinsäure in 4 Mol.-Gew. conc. Natronlauge unter Abkühlen (LOSSEN, GERLACH, *B.* **27**, 1852; MICHAEL, TISSOT, *B.* **27**, 2130; *J. pr.* [2] **52**, 336). Man erhitzt rasch bis zum Sieden und kühlt sofort ab. Man übersättigt mit H_2SO_4, entfernt durch Ligroïn die Brommethacrylsäure und schüttelt dann mit Aether aus. Zur Reinigung stellt man das Zinksalz dar. —

Mikroskopische Prismen (aus Aether + $CHCl_3$). Schmelzp.: 220° (L., G.); 217—218° (M., T.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar. Bei 12-stdg. Kochen mit conc. Natronlauge entsteht Essigsäure. Zerfällt beim Erhitzen in Bromcitraconsäureanhydrid und Wasser. — $K.C_5H_4O_4Br$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_5H_3O_4Br + H_2O$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt auch in Blättchen mit $2H_2O$. — $Ba.C_5H_3O_4Br + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.C_5H_3O_4Br + 8H_2O$. Monokline kurze Prismen (charakteristisch) (Reuter, *C.* **1899** II, 178). — $Ag_2.C_5H_3O_4Br$. Flockiger Niederschlag. Nadeln (aus heissem Wasser).

4) ****Trimethylendicarbonsäure(1,1)*** $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\!>\!C(CO_2H)_2$ (*S. 711*). *B.* Beim Kochen von Cyantrimethylencarbonsäure mit wässeriger Kalilauge (Carpenter, Perkin, *P. Ch. S.* Nr. 210). — K: 2,14. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

*Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 712*). Beim Behandeln mit Malonsäureester und Natriumäthylat entsteht Aethylendimalonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 859) (Bone, Perkin, *Soc.* **67**, 112).

5) ****Trimethylendicarbonsäure(1,2)*** $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH.CO_2H\\ \vdots\\ CH.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 712*). a) ****Maleïnoïde Form*** (*S. 712*). *B.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der isomeren, fumaroïden Säure (Buchner, Papendieck, *A.* **284**, 216). — Glänzende, durchsichtige, monokline (Schmidt, *A.* **284**, 217) Prismen (aus Wasser). Löslich in 0,89 Thln. Wasser von 20°. Geht beim Erhitzen mit H_2SO_4, wie auch beim Schmelzen mit KOH in die fumaroïde Säure über.

b) ****Fumaroïde Form*** (*S. 712*). *B.* Bei 40 Minuten langem Erhitzen auf 240° (unter Umrühren) von 5 g Kaliumsalz der maleïnoïden Säure mit 25 g geschmolzenem KOH (B., P., *A.* **284**, 213). — Glasglänzende, monokline (Sch.) Tafeln. Kp_{30}: gegen 210°. Löslich in 5,09 Thln. Wasser von 19,5°. — $Ca.C_5H_4O_4 + 4^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle.

6) ****Aethylidenmalonsäure-Diäthylester, 2-Methylsäure-Buten(2)-Säure(1)-Diäthylester*** $C_9H_{14}O_4 = CH_3.CH{:}C(COOC_2H_5)_2$ (*S 712*). Liefert mit Acetessigester und Natriumäthylat 5-Methyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexandion(1,3) (Knoevenagel, *A.* **289**, 170). Zerfällt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. KCN und Alkohol in β-Cyanbuttersäureester und CO_2.

8) ****Glutaconsäure, cis-Pentendisäure*** $\begin{matrix}H.C.CO_2H\\ \cdot\cdot\\ H.C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 713*). *B.* Bei 10 bis 12-stdg. Kochen von 30 g Dicarboxylglutaconsäureester mit 3 Vol. Salzsäure (von 11%) (Guthzeit, Bolam, *J. pr.* [2] **54**, 372). Man dampft die nach dem Erkalten filtrirte Lösung bis zur Bildung eines Häutchens ein. — Entsteht in Form ihres Dimethylesters neben dem Dimethylester der fumaroïden Trimethylendicarbonsäure(1,2) (s. o.) beim Destilliren von Pyrazolindicarbonsäure(3,5)-Dimethylester (Buchner, *B.* **23**, 703). — Aus Isaconitsäuretriäthylester durch Erhitzen mit 10%iger Salzsäure oder durch Einwirkung von kalter Kalilauge (G., Laska, *J. pr.* [2] **58**, 407). — Prismatische Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 138° (rasch erhitzt) (Buchner, *B.* **27**, 881). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 501. Alkalische $KMnO_4$-Lösung wirkt momentan oxydirend. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Malonsäure (?). Durch Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht β-Bromglutarsäure (Ssemenow, *Ж.* **31**, 386; *C.* **1899** II, 28). — $Ba.C_5H_4O_4$ (bei 100°). Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° ca. 3,5 g, bei 100° 25 g.

*Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 713*). Kp_{36-37}: 143—145°. Kp_{760}: 236—237°. $D^{20}{}_4$: 1,0499. n_D: 1,44 747. Kryoskopisches Verhalten: Henrich, *M.* **20**, 553. Wandelt sich beim Kochen mit Ameisensäureester in ein zähflüssiges Oel vom Kp_{22}: 224° um, welches ein dimolekularer Glutaconsäureester (s. Spl. zu Bd. I, S. 866) ist (v. Pechmann, *B.* **32**, 2301). — Löst sich in alkoholischem Na-Aethylat mit intensiv goldgelber Farbe; CH_3J wirkt auf diese Lösung sehr lebhaft ein, wobei der Wasserstoff der Methylengruppe durch eine oder zwei Methylgruppen substituirt wird (Henrich, *B.* **31**, 1203; **32**, 670). Eine ätherische Lösung von Glutaconsäureester reagirt mit Natrium unter Entwickelung von H und Bildung eines Natriumsalzes; das Natriumsalz fällt als gelber Niederschlag aus, wenn eine Lösung des Esters in alkoholischer Natriumäthylat-Lösung mit absolutem Aether gefällt wird; es regenerirt mit Säuren den Ester (H., *M.*, **20**, 552). Der Ester giebt mit N_2O_3 eine Nitrosoverbindung (s. S. 328); vereinigt sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Na-Aethylat; liefert mit Diazobenzolchlorid ein rothes Condensationsproduct. Giebt bei Gegenwart von Na-Aethylat mit Dibromindon eine blaue, mit Dichlorindon eine violette und mit 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon eine blaue Färbung (Liebermann, *B.* **32**, 925).

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *B.* Bei 40 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Glutaconsäure mit 8 Thln. Acetylchlorid (Buchner, *B.* **27**, 882). — Flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 87°.

Isonitroso-Glutaconsäure-Diäthylester $C_9H_{13}O_5N = C_2H_5.O_2C.CH:CH.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glutaconsäureester (Henrich, *B.* **32**, 670; *M.* **20**, 563). — Nädelchen. Schmelzp.: 81—83°. Reagirt stark sauer.

3. *Säuren $C_6H_8O_4$ (*S. 714—718*).

1) ****Hexen(2)-Disäure, $\Delta^{\alpha\beta}$-Dihydromuconsäure*** $CO_2H.CH:CH.(CH_2)_2.CO_2H$ (*S. 714*). K: 0,0175. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

2) ****Hexen(3)-Disäure, $\Delta^{\beta\gamma}$-Dihydromuconsäure*** $CO_2H.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 714*). K: 0,0102. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

S. 714, Z. 28 v. u. statt: „in 110 Thln." lies: „in 170 Thln.".
S. 714, Z. 27 v. u. statt: „Wasser von 16°" lies: „Wasser von 15°".

6) ****Aethylfumarsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(1)*** $\begin{matrix}C_2H_5.C.CO_2H\\ \ddot{} \\ CO_2H.C.H\end{matrix}$ (*S. 715*). *B.* Der Aethylester entsteht aus Acetylendicarbonsäureester, C_2H_5J und Zink (Michael, *B.* **29**, 1791). — Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 495. Geht bei der Destillation mit P_2O_5 in Aethylmaleïnsäure über (W., *B.* **24**, 2034).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Kp_{15}: 122—123° (Michael).

7) ****Methylcitraconsäure, Aethylmaleïnsäure*** $\begin{matrix}C_2H_5.C.CO_2H\\ \ddot{} \\ H.C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 715*). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 496.

8) ****2-Methylpenten(3)-Disäure, Methylglutaconsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CH:CH.CO_2H$ (*S. 716*) *ist identisch mit der im Hptw. S. 718, sub 16 als Anhydro-δ-Oxy-α-Methylglutarsäure aufgeführten Säure* (vgl. Smoluchowsky, *M.* **15**, 64). — Schwach glänzende, trikline (Lang, *M.* **15**, 65) Krystalle.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp: 244—246°. Kp_{12}: 136—138°. D^{16}: 1,039 (Ruhemann, *Soc.* **63**, 880). Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 100° entsteht 2,6-Dioxy-β-Picolin $CH_3.C_5H_2N(OH)_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 125).

9) ****Methylitaconsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(5)*** $CH_3.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 716*). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 496.

10) ****Allylmalonsäure, 2-Methylsäure-Penten(4)-Säure(1)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 716*). *B.* Zur Reinigung wird das saure Baryumsalz dargestellt (Marburg, *A.* **294**, 119). — Prismen (aus Aether). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 450. Molekulare Verbrennungswärme: Stohmann, *J. pr.* [2] **49**, 128. Wird beim Kochen mit Natronlauge von 10% nicht verändert (Fittig, *B.* **26**, 43). Addirt 2 At. Brom. — $Ba.(C_6H_7O_4)_2 + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Löslich in 1 Thl. heissem Wasser.

S. 716, Z. 25 v. u. statt: „Dimethylfumarsäure" lies: „Dimethylmaleïnsäure"

11) ****Dimethylmaleïnsäure, Pyrocinchonsäure*** $\begin{matrix}CH_3.C.CO_2H\\ \ddot{} \\ CH_3.C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 716*). *B.* Das Anhydrid entsteht unter anderen Producten bei raschem Erhitzen von Dicarbintetracarbonsäure (Bischoff, *B.* **29**, 1293). Das Anhydrid entsteht bei der Destillation von β-Methylitaconsäure (s. S. 330 Nr. 21) (Fittig, *B.* **29**, 1843).

*Anhydrid $C_6H_6O_3$ (*S. 717*). *Darst.*: Thiele, *A.* **306**, 242 Anm. — Elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 498. $D^{19,4}_4$: 0,90921. Brechungsvermögen: Anderlini, *G.* **25** II, 136. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Dimethylfumarsäure und β-Methylitaconsäure (Fittig, Kettner, *A.* **304**, 158).

12) ****p-Tetrylendicarbonsäure*** von Markownikow (*S. 717*) *ist trans-Tetramethylen-Dicarbonsäure (1,3)* $\frac{HO_2C}{H}>C<\frac{CH_2}{CH_2}>C<\frac{H}{CO_2H}$, vgl. Haworth, Perkin, *Soc.* **73**, 337.

S. 717, Z. 27 v. u. statt: „o-Tetrylendicarbonsäure" lies: „cis-Säure".
S. 717, Z. 22 v. u. statt: „o-Säure" lies: „cis-Säure".

Doppelanhydrid von Essigsäure und trans-Tetramethylendicarbonsäure(1,3) $C_{10}H_{12}O_6 = C_4H_6(CO_2.C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die trans-Säure (Haworth, Perkin, *Soc.* **73**, 338). — Syrupöse Masse, wird durch siedendes Wasser unter Rückbildung von trans-Tetramethylendicarbonsäure(1,3) gespalten.

13) ****cis-Tetramethylendicarbonsäure(1,3)*** $\frac{HO_2C}{H}>C<\frac{CH_2}{CH_2}>C<\frac{CO_2H}{H}$. *Die im Hptw. S. 717 sub Nr. 13 als „o-Tetrylendicarbonsäure" aufgeführte Säure ist als die*

cis-Modification der Tetramethylendicarbonsäure(1,3) erkannt worden (vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 337). *B.* Der Aethylester entsteht neben demjenigen der trans-Säure (s. Nr. 12) bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf α-Chlorpropionsäureäthylester. — Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Paramethylenmalonsäureäthylester (S. 324) und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 180—220°. In analoger Weise aus dem Oele (Kp_{40}: 250° bis 300°), welches bei der Condensation von Malonsäureester mit Formaldehyd entsteht (H., P.). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 135—136°. — *Ag_2.Ā. Gelatinöser Niederschlag.

*Anhydrid $C_6H_6O_3$ (*S. 717*). Identisch mit MARKOWNIKOW's Anhydrid. *B.* Aus der cis-Säure durch Acetylchlorid (H., P.). — Nadeln. Schmelzp.: 50—51°.

14) ***Tetramethylendicarbonsäure(1,1)*** $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>C(CO_2H)_2$ (*S. 717*). *B.* Beim Kochen von Cyantetramethylencarbonsäure mit wässeriger Kalilauge (CARPENTER, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 210). — Schmelzp.: 157°. K: 0,080. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

15) ***Tetramethylendicarbonsäure(1,2), Aethylenbernsteinsäure*** (*S. 718*).

a) ****cis-Säure*** $\begin{matrix} H\diagdown\diagup CO_2H \\ CH_2.C \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_2.C \\ H\diagup\diagdown CO_2H \end{matrix}$ (*S. 718*). *B.* {Beim Erhitzen von Tetramethylentetracarbonsäure über den Schmelzpunkt (PERKIN, *Soc.* **51**, 22;} **65**, 582). — Grosse Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0066. — Brom erzeugt ein Dibromderivat. Wird von Acetylchlorid nicht verändert.

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_6O_4(CH_3)_2$. Kp: 225° (fast unzersetzt) (PERKIN, *Soc.* **65**, 584).

***Anhydrid** $C_6H_6O_3$ (*S. 718*). *B.* {Beim Erhitzen der cis-Säure auf 300° (PERKIN, *Soc.* **51**, 25)}. Bei 5 Minuten langem Kochen der trans-Säure mit Acetylchlorid (P., *Soc.* **65**, 585). — Schmelzp.: 75°. Kp: 270—273° (P., *B.* **26**, 2244).

b) ***trans-Säure*** $\begin{matrix} CO_2H\diagdown\diagup H \\ CH_2.C \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_2.C \\ H\diagup\diagdown CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen der cis-Säure mit conc. Salzsäure (PERKIN, *Soc.* **65**, 585). — Glänzende Nadeln (aus HCl). Schmelzp.: 131°. Dissociationsconstante K: 0,0028. Geht sehr leicht in das Anhydrid (Schmelzp.: 75°) über.

1,2-Dibromtetramethylendicarbonsäure(1,2) $C_6H_6O_4Br_2 = \begin{matrix} CH_2.CBr.CO_2H \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH_2.CBr.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus 10 g cis-Tetramethylendicarbonsäure(1,2)-Anhydrid, 3 g Phosphor und 70 g Brom (PERKIN, *Soc.* **65**, 966). Nach 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade giebt man 3 g rothen Phosphor und 70 g Brom hinzu und erhitzt noch 15 Stunden lang. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 202—205° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Natron oder mit KJ in HBr und 2-Bromcyclobuten(1)-Carbonsäure(1) $C_5H_5BrO_2$ (S. 209).

Dimethylester $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_4Br_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem rohen Bromid und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* **65**, 967). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88—89°. — Beim Kochen mit alkoholischem KJ entsteht Cyclobutendicarbonsäureester $C_6H_4O_4(CH_3)_2$ (S. 348).

Anhydrid $C_6H_4O_3Br_2$. Prismen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 103—104° (PERKIN, *Soc.* **65**, 969). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

16) *Die im Hptw. S. 718 sub Nr. 16 als *Anhydro-δ-Oxy-α-Methylglutarsäure bezeichnete Verbindung ist identisch mit der S. 716 sub Nr. 8 aufgeführten 2-Methyl-Penten(3)-Disäure* (vgl. SMOLUCHOWSKY, *M.* **15**, 64); vgl. auch S. 328 sub Nr. 8.

20) ***Dimethylfumarsäure (β-Methylmesaconsäure), 2,3-Dimethyl-Butendisäure (trans-Form)*** $\begin{matrix} CH_3.C.CO_2H \\ \cdot\cdot \\ HO_2C.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 328) wird mit 10%iger Natronlauge 10 Stunden gekocht, die angesäuerte Lösung mit Aether extrahirt und aus dem Product das unveränderte Ausgangsmaterial mit Wasserdampf abdestillirt (FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 162). — Lange, federförmige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 239—240°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Giebt beim Erhitzen für sich oder mit Acetylchlorid oder bei Einwirkung von Brom in Chloroform-Lösung Pyrocinchonsäureanhydrid. — Ca.

$C_6H_6O_4 + 2H_2O$. — $Ba.C_6H_6O_4 + 2^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_6H_6O_4$. Schwer löslich in Wasser.

21) *β-Methylitaconsäure, 2-Methylsäure-3-Methyl-Buten(1)-Säure(4)* $CH_2:C \cdot CO_2H$ / $CH_3.CH.CO_2H$. *B.* Entsteht beim Kochen von Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 328) neben β-Methylmesaconsäure (s. S. 329 Nr. 20) und findet sich in den letzten Mutterlaugen (FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 166). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 150—151°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol, CS_2 und Ligroïn. — $Ca.C_6H_6O_4 + H_2O$. Weisse Krystallblättchen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_6H_6O_4 + H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_6H_6O_4$. Sehr wenig löslich in Wasser.

Anhydrid $C_6H_6O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylitaconsäure mit Acetylchlorid (FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 170). — Krystallblättchen aus CS_2. Schmelzp.: 62—63°.

22) *Isopropylenmalonsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Buten(2)-Säure(4)* $(CH_3)_2C:C(CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht bei mehrstdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Aceton mit 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester, 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und wenig $ZnCl_2$ (MEYENBERG, *B.* **28**, 786). Man fractionirt im Vacuum und verseift den Aethylester durch conc. Kalilauge von 40%. — Krystalle (aus Aceton + $CHCl_3$). Schmelzp.: 170—171°. Unlöslich in $CHCl_3$. — $Ba.C_6H_6O_4$. Fast unlöslich in heissem Wasser. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{120}: 175—178°. Kp_{20}: 140° bis 141° (MEYENBERG).

23) *Methylvinaconsäure, 1-Methylcyclopropandicarbonsäure(2,2)* $CH_3.CH \cdot CH_2 > C(CO_2H)_2$. *B.* Man versetzt die 40° warme Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 12—14 Thln. absoluten Alkohols unter Umschütteln mit 1 Mol.-Gew. Malonsäureester und dann rasch mit 1 Mol.-Gew. Propylenbromid und erhitzt die Lösung sofort 5—6 Stunden lang (MARBURG, *A.* **294**, 113). Man verjagt den Alkohol, extrahirt den Rückstand mit absolutem Aether und destillirt den Rückstand nach Verdunsten des ätherischen Auszuges im Vacuum. Man verseift den erhaltenen rohen Ester durch Erhitzen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Barytwasser. Zur Entfernung der mitentstandenen Malonsäure behandelt man die freien Säuren mit heissem $CHCl_3$, in dem nur die Methylvinaconsäure leicht löslich ist. Zur Reinigung wird das saure Baryumsalz dargestellt. — Seideglänzende Nädelchen oder Krusten (aus Benzol). Schmelzp.: 113,5°. Löslich in 1 Thl. kaltem Wasser. Leicht löslich in Aether und heissem $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Benzol, unlöslich in CS_2 und in kaltem Ligroïn. — Bei der Destillation erfolgt grösstentheils Bildung von γ-Valerolacton (S. 225). Mit HBr entsteht 4-Brompropylmalonsäure (S. 294). Mit Brom + $CHCl_3$ entsteht eine Säure $C_6H_8Br_2O_4$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Valerolactoncarbonsäure. Beständig gegen Reductionsmittel und gegen $KMnO_4$. Concentrirte Salpetersäure spaltet 3 Mol.-Gew. CO_2 ab. Zerfällt beim Erhitzen auf 140° in CO_2, Valerolacton und 1-Methyltrimethylencarbonsäure(2). — $Ca.C_6H_6O_4 + 5H_2O$. Kleine, glasglänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Harte Prismen oder Täfelchen. Löslich in 2—3 Thln. heissem Wasser. — $Ba.C_6H_6O_4 + 2H_2O$. Krusten. Verliert bei 100° nur $1H_2O$. Etwas schwerer löslich in Wasser als das saure Salz. — $Ag.C_6H_7O_4$ (bei 100°). Diamantglänzende, monokline Prismen (aus heissem Wasser). — $Ag_2.C_6H_6O_4$ (bei 70°). Flockiger Niederschlag, der krystallinisch wird.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{750}: 221° bis 222°. Kp_8: 106—107°. D^0_4: 1,0546. $D^{18,5}_4$: 1,0382 (MARBURG, *A.* **294**, 114).

24) *2,3-Dibrom-1-Methylcyclopropandicarbonsäure(2,3)* $C_6H_6O_4Br_2 = CH_3.CH < CBr.CO_2H \cdot CBr.CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 1-Methylcyclopropen(2)-Dicarbonsäure(2,3) (s. Spl. zu Bd. I, S. 731) mit einem bedeutenden Ueberschuss von Brom (FEIST, *B.* **26**, 761). — Körner (aus Wasser). Schmelzp.: 240° (unter Zersetzung). — Natriumamalgam reducirt zu 1-Methylcyclopropen(1)-Dicarbonsäure(2,3).

25) *Iso-α-Methylglutaconsäure* $CO_2H.C(CH_3):CH.CH_2.CO_2H$(?). *B.* Entsteht neben NH_3 und ihrer Amidsäure beim Eintragen von Natriumamalgam in eine kochende alkalische Lösung von p-Oxynicotinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 152) (SMOLUCHOWSKY, *M.* **15**, 56). Man stumpft von Zeit zu Zeit das freie Natron durch H_2SO_4 nahezu ab, übersättigt dann mit H_2SO_4 und dampft ein. Der Rückstand wird mit Alkohol von 96% ausgezogen, die alkoholische Lösung durch $PbCO_3$ von der Schwefelsäure befreit, dann durch H_2S ent-

bleit und eingeengt. Die auskrystallisirte Säure trennt man von der beigemengten Amidsäure durch Auflösen in Essigäther. — Monokline (LANG, *M.* **15**, 58) glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von HJ zu α-Methylglutarsäure reducirt. — $Ba.C_6H_6O_4$ (bei 200°). Mikroskopische Krystalle, ungemein löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

4. * Säuren $C_7H_{10}O_4$ (*S. 719—720*).

1) ***Propylfumarsäure, Aethylmesaconsäure, 3-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(1) (trans-Form)*** $\begin{matrix} C_3H_7.C.CO_2H \\ \cdot\cdot \\ HO_2C.C.H \end{matrix}$ (*S. 719*). *B.* Die Lösung der Aethylcitraconsäure (s. u.) in Chloroform wird mit wenig Brom versetzt und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 187). Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrom-Propyl-Acetessigester (SSEMENOW, *Ж.* **30**, 1023; *C.* **1899** I, 783). — Schmelzp.: 174—175°. Löslich in 90 Thln. Wasser bei Zimmertemperatur. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 495. — $Ba.C_7H_8O_4$. Kleine verfilzte Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. — *Ag-Salz. Etwas löslich in heissem Wasser.

2) ***Aethylcitraconsäure, 3-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(1) (cis-Form)*** $\begin{matrix} C_3H_7.C.CO_2H \\ \cdot\cdot \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 719*). *B.* Aethylitaconsäure (s. u.) wird destillirt und das Destillat mit Wasserdämpfen destillirt (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 184). — Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 93—95° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 135—150° grösstentheils in Aethylitaconsäure über. — *$Ba.C_7H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Blättchen. — *$Ag_2.C_7H_8O_4$. Sehr wenig löslich in Wasser.

*Anhydrid $C_7H_8O_3$ (*S. 719*). *B.* Bei der Destillation der Aethylitaconsäure (s. u.) (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 182). — Oel. Kp: 240—245°.

3) ***Aethylitaconsäure, 3-Methylsäure-Hexen(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 719*). *B.* Aethylparaconsäureester (s. Hptw. Bd. I, S. 753 u. Spl. dazu) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erwärmt (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 181). — Harte Prismen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 162—167°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, sehr wenig in Aether, Benzol und Ligroïn. — Geht bei der Reduction mit Natriumamalgam schwerer als Aethylcitraconsäure und Aethylmesaconsäure in Propylbernsteinsäure über. — *$Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. — $Ba.C_7H_8O_4 + 2H_2O$. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. — *$Ag_2.C_7H_8O_4$. Schwer löslich in Wasser.

4) ***Aethylglutaconsäure, 3-Methylsäure-Hexen(4)-Säure(6)*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CH:CH.CO_2H$ (*S. 719*). Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{12}: 130° bis 132°. D^{12}: 1,0227 (RUHEMANN, *Soc.* **63**, 882). Liefert mit conc. Ammoniak bei 100° Aethyldioxypyridin $C_2H_5.C_5H_2N(OH)_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 132).

5) ***Methyläthylmaleïnsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(1)*** $\begin{matrix} CH_3.C.CO_2H \\ \cdot\cdot \\ C_2H_5.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 719*). *Anhydrid $C_7H_8O_3$ (*S. 719*). Elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 501.

6) ***Teraconsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(5), Dimethylitaconsäure*** $(CH_3)_2C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 719*). *B.* Durch Kochen von Dimethylaticonsäure (s. S. 334 Nr. 17) mit Natronlauge (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 221). Aus α-Brom-α-Isopropylbernsteinsäure (S. 298) (neben Isopropylacrylsäure und β-Oxyisopropylbernsteinsäure) durch überschüssige Soda (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 286; *C.* **1899** I, 1205). Aus Dimethylcitraconsäureanhydrid (s. S. 333—334 Nr. 16) durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr bei 140° (S., *Ж.* **30**, 1003; *C.* **1899** I, 780). — *Darst.* Man fügt zu einem auf —18° abgekühlten Gemisch aus 93,8 g Natriumäthylat und absolutem Aether allmählich ein Gemisch aus 120 g Bernsteinsäurediäthylester und 80 g Aceton und lässt das Ganze mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen (STOBBE, *B.* **26**, 2314; vgl. FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 208). Man fällt mit Eiswasser und schüttelt die abgehobene alkalische Schicht mit Aether aus und fällt sie dann fractionirt mit verdünnter Schwefelsäure, wobei jedesmal das Gefällte durch Aether entfernt wird. Die einzelnen Aether-Auszüge werden an der Luft verdunstet, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und aus Wasser umkrystal-

lisirt. — Schmelzp.: 160—161° (St.); 154—156° bei raschem Erhitzen (Ssem.). K: 0,0140. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. — Durch Erhitzen mit 3 Vol. Wasser im Einschlussrohr auf 190°, ebenso mit 20%iger Schwefelsäure auf 175° entsteht Isocaprolacton. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und ihr eigenes Anhydrid, bei der Destillation an der Luft entsteht daneben auch Dimethylcitraconsäureanhydrid. Wird durch Natriumamalgam viel schwerer als Dimethylcitraconsäure und Dimethylmesaconsäure zu Isopropylbernsteinsäure reducirt (Fittig, Krafft, *A.* **304**, 196). Wird durch längeres Kochen mit 20%iger Natronlauge theilweise zu Dimethylaticonsäure umgelagert (Fittig, Petkow, *A.* **304**, 208).

Anhydrid $C_7H_8O_3$. *B.* Teraconsäure wird im Vacuum auf 200° erhitzt und destillirt (Fittig, Krafft, *A.* **304**, 196). Aus 1 Thl. Teraconsäure und 2 Thln. Acetylchlorid in der Kälte (Stobbe, *A.* **308**, 99 Anm.). — Glänzende Schüppchen oder schwertförmige Blättchen aus CS_2. Schmelzp.: 44°. Kp_{22}: 197°. Giebt mit Wasser Teraconsäure.

7) ***Isopropylfumarsäure, Dimethylmesaconsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(3)-Säure(5) (trans-Form)*** $\begin{matrix}(CH_3)_2CH.C.CO_2H \\ \ddot{} \\ HO_2C.C.H\end{matrix}$ (*S. 720*). *B.* Dimethylcitraconsäure (s. S. 333 Nr. 16) wird in Chloroform-Lösung mit etwas Brom dem directen Sonnenlicht ausgesetzt und dann Ligroïn zugesetzt (Fittig, Krafft, *A.* **304**, 200). — *Darst.* Durch Zersetzung von zweifach gebromtem Isopropylacetessigester mit alkoholischem KOH; KOH muss so lange nachgefügt werden, bis die Masse dauernd alkalisch reagirt (Ausbeute 35—40%). Die Reinigung geschieht durch Esterificiren und Verseifen des Diäthylesters mit Alkali (Ssemenow, *Ж.* **30**, 1003; *C.* **1899** I, 780). — Schmelzp.: 185° bis 186°. Kp_{18}: 205°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in Chloroform und kaltem Wasser. Destillirt im Vacuum unverändert; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entstehen die Anhydride der Dimethylitaconsäure und Dimethylcitraconsäure. — $Ca.C_7H_8O_4 + 2H_2O$. Quadratische Säulen. In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.C_7H_8O_4 + 4H_2O$. Von ähnlichen Eigenschaften. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Löslich in heissem Wasser. Kleine Nadeln.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrom-Isopropylacetessigester (Ssemenow, *Ж.* **30**, 1023; *C.* **1899** I, 783). — Kp: 240—241°.

8) **Allylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Hexen(5)-Säure(1)** $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 720*). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 458.

9) ***Pentamethylen-Dicarbonsäure(1,2).*** a) ****trans-Säure*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C(CO_2H)(H) \\ CH_2.C(H)(CO_2H)\end{matrix}$ (*S. 720*). *B.* Beim Erhitzen der cis-Säure mit conc. Salzsäure auf 180° (Perkin, *Soc.* **65**, 590). — *Darst.* Man kocht 2 Tage lang Pentamethylentetracarbonsäureester mit einem Gemisch aus 5 Vol. Eisessig, 2 Vol. Vitriolöl und 2 Vol. Wasser, verjagt dann durch Wasserdampf die gelöste Essigsäure (Perkin, *Soc.* **65**, 587; vgl. Perkin, Prentice, *Soc.* **59**, 828). — Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0120 (Walker, *Soc.* **61**, 705). K: 0,0113. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. — Wird durch Kochen mit Acetylchlorid nicht verändert.

S. 720, Z. 19—17 v. u. sind zu streichen.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 1 Thl. trans-Säure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (Perkin, *Soc.* **65**, 986). — Schmelzp.: 160°. Geht bei der Destillation in das Anhydrid der cis-Säure über.

b) ***cis-Säure*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C(H)(CO_2H) \\ CH_2.C(H)(CO_2H)\end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 2-stdg. Kochen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid (Perkin, *Soc.* **65**, 588). Man fractionirt das Product bei 160 mm. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 140°. Geht bei 160° in das Anhydrid über. Viel leichter löslich in Wasser, als die trans-Säure. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0158. Geht durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° in die trans-Säure über.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 73°. Kp_{160}: 220° (Perkin, *Soc.* **65**, 588). Unlöslich in CS_2, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

1,2-Dibromcyclopentandicarbonsäure(1,2) $C_7H_8O_4Br_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CBr.CO_2H\\ \vdots\\ CH_2.CBr.CO_2H\end{matrix}$.
B. Aus cis-Cyclopentandicarbonsäure mit Brom und rothem Phosphor (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 980). Aus Cyclopenten(1)-Dicarbonsäure(1,2) und Brom (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 663). — Glänzende Krystalle (aus rauchender Bromwasserstoffsäure). Schmelzp.: 183° bis 184° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali Bromcyclopentencarbonsäure. Beim Kochen des Dimethylesters mit KJ und Alkohol entsteht Cyclopentendicarbonsäureester (S. 348).

10) ***Dihydropiperylendicarbonsäure (Heptendisäure)*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CH$: $CH.CO_2H$ (?). *B.* In geringer Menge neben Pimelinsäure bei der energischen Behandlung von Piperylendicarbonsäure (S. 348) mit Natriumamalgam in ätzalkalischer Lösung. Trennung durch Wasser (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1549). — Blumenkohlartig verzweigte Krystallaggregate. Schmelzp.: 120—121°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Addirt 1 Mol.-Gew. Brom.

11) ***Dihydropiperylendicarbonsäure (Heptendisäure)*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH$: $CH.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus Piperylendicarbonsäure durch Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1548). — Prismatische Krystallaggregate aus Wasser. Schmelzp. unscharf 91°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Entfärbt in Sodalösung Permanganat sofort. Addirt 1 Mol.-Gew. Brom.

12) ***α-Aethylidenglutarsäure, 3-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6)*** $CH_3.CH$: $C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch trockene Destillation von δ-Caprolacton-γ-Carbonsäure (neben Hexen(4)-Säure) oder durch Einwirkung von Na-Alkoholat auf den Ester derselben (FICHTER, *B.* **29**, 2369; F., EGGERT, *B.* **31**, 1998). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heissem Wasser und Aether; sehr wenig in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Petroleumäther. — Geht bei der Destillation oder der Behandlung mit Acetylchlorid in das Anhydrid über. Wird von Na-Amalgam zu α-Aethylglutarsäure reducirt. Addirt HBr zu Brom-α-Aethylglutarsäure, Brom zu Dibrom-α-Aethylglutarsäure (s. S. 302). Wird von NaOH in α-Vinylglutarsäure (s. u. sub Nr. 13) umgelagert. — Salze. $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Stark glänzende Nädelchen. — $Ca(C_7H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Feine, verwachsene Nädelchen. — $Ba.C_7H_8O_4$. Glänzende Blättchen. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Amorph.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure (FICHTER, EGGERT, *B.* **31**, 1999). — Nadeln aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 87°.

13) ***α-Vinylglutarsäure? 3-Methylsäure-Hexen(1)-Säure(6)*** $CH_2:CH.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$? *B.* Durch Kochen von α-Aethylidenglutarsäure mit Natronlauge (FICHTER, EGGERT, *B.* **31**, 2000). — Kleine Nadeln aus Benzol oder $CHCl_3$. Schmelzp.: 97—98°. Vereinigt sich mit HBr zu der auch aus α-Aethylidenglutarsäure entstehenden Brom-α-Aethylglutarsäure (s. S. 302); das Br-Additionsproduct ist von α-Aethylidenglutarsäuredibromid verschieden.

14) ***αα-Dimethylglutaconsäure, 2,2-Dimethylpenten(3)-Disäure*** $HO_2C.CH$: $CH.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Ester entsteht bei der Einwirkung von CH_3J auf in alkoholischem Natriumäthylat gelösten Glutaconsäureester (HENRICH, *B.* **32**, 670; *M* **20**, 558). Beim Verseifen des Reactionsproductes entsteht die Säure neben einem in Toluol unlöslichen Körper vom Schmelzp. 171—172°. — Drusenförmige Kryställchen aus Toluol. Schmelzp.: 123—133°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Dimethylmalonsäure.

15) ***αα'-Dimethylglutaconsäure, 2,4-Dimethyl-Penten(2)-Disäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Dimethyl-Oxyglutarsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure (REFORMATZKY, *Ж.* **30**, 453; *C.* **1898** II, 886). — Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Schmelzp.: 147°. K: 0,0129 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 181).

16) ***Dimethylcitraconsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(3)-Säure(5) (cis-Form)*** $(CH_3)_2CH.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht neben Teraconsäureanhydrid, wenn Teraconsäure (S. 331) unter gewöhnlichem Druck destillirt wird (FITTIG, KRAFFT, *A.* **304**, 196). Das Anhydrid entsteht aus Dimethylmesaconsäure (S. 332) und 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid bei 110° in 8 Stunden (SSEMENOW, *Ж.* **30**, 1003; *C.* **1899** I, 780). — Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 91—93° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; ziemlich schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroïn. — Die Salze entstehen aus dem Anhydrid durch Metallcarbonate (SSEMENOW, *Ж.* **30**, 1003; *C.* **1899** I, 760). $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen. — $Ba.C_7H_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Weisse Schüppchen. In heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_7H_8O_3 = \frac{(CH_3)_2CH.C—CO}{CH.CO}>O$. Schmelzp.: 5,25°. Kp_{61}: 138°. D^0_0: 1,1425. Leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum bleibt das Anhydrid wieder zurück. Mit Metallcarbonaten entstehen die Salze der Methylcitraconsäure. Mit 2—3 Volumen Wasser im Einschlussrohr auf 140° erhitzt, liefert das Anhydrid die Teraconsäure.

17) ***Dimethylaticonsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(1)-Säure(5)*** $\frac{CH_3}{CH_2}>C.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Teraconsäure (S. 331) wird mit 20%iger Natronlauge 12 Stunden gekocht und das erhaltene Säuregemisch aus Wasser umkrystallisirt. Aus der Mutterlauge wird die Säure mit Aether extrahirt (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 208). — Krystalldrusen aus Wasser. Schmelzp.: 146—147°. In 100 Thln. wässeriger Lösung sind bei 15° 7,56 Thle., in ätherischer Lösung 19,47 Thle. Säure enthalten. — Liefert beim Kochen mit Wasser als Hauptproduct Isocaprolacton, mit verdünnter Schwefelsäure Terebinsäure. Geht durch Kochen mit Natronlauge grösstentheils in Teraconsäure über. Liefert mit Brom die Bromisoterebinsäure. — $Ca.C_7H_8O_4 + 2H_2O$. Krystalle, in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. — $Ba.C_7H_8O_4 + H_2O$.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. *B.* Dimethylaticonsäure wird im Vacuum zum Schmelzen erhitzt und destillirt. Beim Behandeln des Destillats mit Benzol bleibt die unveränderte Säure ungelöst (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 214). — Farblose Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether.

18) ***Isobutylidenmalonsäure, 2-Methylsäure-4-Methyl-Penten(2)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH:C(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 50 g Isobutyraldehyd mit 100 g Malonsäureester und 1½ Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1344). — Flüssig. Kp_{23}: 128—132°.

19) ***Pentamethylendicarbonsäure(1,1), Cyclopentandicarbonsäure(1,1)*** $CH_2<\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.C(CO_2H)_2}$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Dinatriummalonsäureester und 1,4-Dibrombutan (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 96; STRAUSS, *B.* **27**, 1229). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 184—185° (dabei in CO_2 und Cyclopentancarbonsäure zerfallend). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser, schwer in Benzol. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

20) ***Pentamethylendicarbonsäure(1,3), Cyclopentandicarbonsäure(1,3)*** $\frac{CH_2.CH(CO_2H)}{CH_2.CH(CO_2H)}>CH_2$. a) ***cis-Säure.*** *B.* Durch Lösen des Anhydrids (s. u.) in Wasser von 30° (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1953). — Glänzende, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121,5°; verkohlt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol und heissem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Benzol, $CHCl_3$, unlöslich in Petroleumäther. K: 0,00536. — Geht beim Erhitzen für sich oder besser mit Salzsäure auf 180° theilweise in trans-Cyclopentandicarbonsäure(1,3) über. — Salze. Die Alkalisalze sind undeutlich krystallinische, hygroskopische Massen. — $Ca.C_7H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Tafeln. Löslich im 5-fachen Gewicht Wasser von 20°. — Ba-Salz. Nadeln aus 40%igem Alkohol. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, wärme- und lichtbeständig.

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(COO.CH_3)_2$. Oel. Kp_{25}: 138—138,5° (POSPISCHILL).

Anhydrid $C_7H_8O_3 = H_2C<\frac{CH_2—CH.CO}{CH_2—CH.CO}>O$. *B.* Durch Eindampfen der wässerigen Lösung von Cyclopentantetracarbonsäure(1,1,3,3) und Erhitzen des Rückstandes mit Essigsäureanhydrid (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1952). — Glasglänzende, monokline Tafeln aus Essigester. Schmelzp.: 160—161,5°. Kp_{90}: 215—218°. Wird von 50° warmem Wasser zur cis-Cyclopentandicarbonsäure(1,3) gelöst.

b) ***trans-Säure.*** *B.* Durch Erhitzen der cis-Säure mit Salzsäure auf 180° (zu etwa 50%). Die Trennung der Isomeren kann durch CCl_4 erfolgen, in welchem die cis-Säure nur schwer löslich ist (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1954). — Flach prismatische Krystalle aus CCl_4. Schmelzp.: 87—88,5°. Löslich in gleichem Gewicht Wasser von 20°. K: 0,00504. Geht bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der cis-Säure über. — Salze. Die Alkalisalze sind undeutlich krystallinische, hygroskopische Massen. — $Ca.C_7H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Körnige Aggregate. Löslich im gleichen Gewicht Wasser von 20°. — Ba-Salz. Nadeln aus 40%igem Alkohol. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser; wärme- und lichtbeständig.

21) ***Caronsäure, 3,3-Dimethyltrimethylendicarbonsäure(1,2)*** $\underset{CO_2H.\widehat{CH.CH}.CO_2H}{CH_3.C.CH_3}$. a) ***cis-Säure.*** *B.* Entsteht neben der trans-Säure bei allmählichem Eintragen von 140 g $KMnO_4$, gelöst in 3,5 L. Wasser, in 20 g mit 200 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmtes Caron (Hptw. Bd. III, S. 502) (Baeyer, Ipatjew, *B.* **29**, 2797). Man engt das Product nach 36 Stunden im CO_2-Strome ein und entfernt Oxalsäure durch Zusatz von HCl und dann von NH_3 und $CaCl_2$. Man säuert das Filtrat mit HCl an, sättigt mit NaCl und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich nach dem Verdunsten zunächst die cis-Säure aus. — Aus trans-Caronsäure über das Anhydrid (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 60). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 174—175° (B., I.); 176° (P., T.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, fast unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunkts in Wasser und das Anhydrid. Wandelt sich beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in Terebinsäure (s. Hptw. Bd. I, S. 754 u. Spl. dazu) um. Aeusserst beständig gegen $KMnO_4$. Wird weder von Brom, noch von Natriumamalgam oder heisser, verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Anhydrid $C_7H_8O_3 = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO}{CH.CO}>O$. *B.* Bei der Destillation von cis-Caronsäure (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 61). Aus trans-Caronsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° (P., Th.). — *Darst.* Aus cis-Caronsäure durch Acetylchlorid (P., Th.). — Tafeln. Schmelzp.: 56°.

b) ***trans-Säure.*** *B.* Siehe die cis-Säure (Baeyer, Ipatjew, *B.* **29**, 2799). Die Mutterlauge von der Darstellung der cis-Säure wird mit NH_3 verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich dann das Ammoniumsalz der trans-Säure aus. — Neben Oxydimethylglutarsäure und wenig cis-Caronsäure aus neutralem Bromdimethylglutarsäureester durch Einwirkung von alkoholischem Kali; ohne diese Nebenproducte bei der gleichen Reaction aus dem sauren Ester der Bromdimethylglutarsäure (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 56). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 212° (B., I.); 213° (P., Th.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr wenig in Aether, Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Petroleumäther. Liefert beim Erhitzen kein Anhydrid. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° entsteht das Anhydrid der cis-Caronsäure. Beim Erhitzen mit HBr auf 100° entsteht Terebinsäure. — $NH_4.C_7H_9O_4$. Prismen. Viel schwerer löslich in Wasser, als das NH_3-Salz der cis-Säure, sehr wenig löslich in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Weisses Krystallpulver (P., Th.).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bromdimethylglutarsäureester durch Diäthylanilin (neben Oxydimethylglutarsäureester) (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 58). — Kp: 241°.

22) ***Säure*** $C_7H_{10}O_4$. *B.* Neben $\gamma\delta$- und $\delta\varepsilon$-Hexensäure, bei der Destillation von α-Oxy-α-Methyladipinsäure (Fichter, Langguth, *B.* **30**, 2053). — Schmelzp.: 153°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Zweibasisch; ungesättigt.

23) ***Säure*** $C_7H_{10}O_4$. *B.* Beim Verseifen von rohem γ-Diacetbernsteinsäureester mit starker Natronlauge entstehen γ-Diacetbernsteinsäure und ein Syrup, der bei der Destillation die Säure $C_7H_{10}O_4$ liefert (Knorr, *A.* **293**, 103). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Eisessig und kaltem Wasser.

5. *Säuren $C_8H_{12}O_4$ (*S. 720—722*).

1) ****Propylitaconsäure, 3-Methylsäure-Hepten(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 720*). *B.* Propylparaconsäureester (s. Hptw. Bd. I, S. 756 u. Spl. dazu) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt und der entstehende Ester mit Natronlauge verseift (Fittig, Fichtler, *A.* **304**, 242). — Beim Erhitzen von Propylcitraconsäure mit Wasser auf 130—160° (F., F.). — Schmelzp.: 159—160,5° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht Propylparaconsäure, bei der Destillation Propylcitraconsäureanhydrid. — $Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$ (aus heissem Wasser). Sternförmige, längliche Blättchen. In heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. Aus kaltem Wasser krystallisirt es mit $1^1/_2 H_2O$ in rundlichen Büscheln glänzender Blättchen. — $Ba.C_8H_{10}O_4$. Aehnlich. Aus Wasser krystallisirt das Salz mit ca. $1^1/_3$ Mol. H_2O.

2) ****Isobutylfumarsäure, Isopropylmesaconsäure, 3-Methylsäure-5-Methyl-Hexen(2)-Säure(1) (trans-Form)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$ (*S. 721*). *B.* Isopropylcitraconsäure wird in Chloroformlösung mit wenig Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt (Fittig, Burwell, *A.* **304**, 266). — Grosse, monosymmetrische Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 183°. Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 495. — $Ca.C_8H_{10}O_4$.

Krystallinische Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Ba-Salz von gleichen Eigenschaften.

3) ****Xeronsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexen(3)*** $\begin{matrix} C_2H_5.C.CO_2H \\ \vdots \\ C_2H_5.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 721*).

*Anhydrid $C_8H_{10}O_3$ (*S. 721*). Nimmt direct 2 At.-Gew. Chlor auf (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 340).

4) ****Methylallylbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*** $CH_3.CH(CO_2H).CH(C_3H_5).CO_2H$ (*S. 721*). a) ****Parasäure.*** Beim Kochen mit H_2SO_4 entstehen Para- und Meso-Methylcarbocaprolactonsäure (HJELT, *B.* **29**, 1860).

b) ****Meso-Säure.*** Beim Kochen mit H_2SO_4 entstehen Para- und Meso-Methylcarbocaprolactonsäure.

6) ****Hexamethylendicarbonsäure(1,3), Hexahydroisophtalsäure*** $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CH.CO_2H \\ \diagdown CH_2.CH.CO_2H \end{matrix} > CH_2$ (*S. 721*). Die beiden isomeren Formen bilden sich auch, wenn man 40 g Isophtalsäure, gelöst in 300 g Wasser und 70 g krystallisirter Soda, bei 40—50° im CO_2-Strome mit 2 kg Natriumamalgam (mit 3% Na) behandelt, das in Freiheit gesetzte Reductionsproduct durch Aether extrahirt und je 5 g desselben mit 30—35 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) im Rohre 20 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das HBr-Additionsproduct (aus je 20 g der Hydrosäuren gewonnen) wird in Sodalösung gelöst und bei 0° und im CO_2-Strome mit 500 g Natriumamalgam behandelt (BAEYER, VILLIGER, *A.* **276**, 259).

8) ***Aethylidenadipinsäure, 3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(7)*** $CH_3.CH:C(CO_2H).(CH_2)_3.CO_2H$. *B.* Bei der Destillation der 3-Methylsäure-Heptanol(2) Säure(7), neben Hepten(2)-Säure(7), von welcher sie durch Behandlung mit Wasserdampf befreit wird (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2050). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

9) ***β-Propenylglutarsäure, 2-Methyl-3-Aethylsäure-Penten(1)-Säure(5)*** $\begin{matrix} CO_2H.CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ \vdots \\ CH_3.C:CH_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben der Säure $C_8H_{12}O_5$ und einem Körper $C_{10}H_{12}O_5$ bei der Oxydation von Carvon (s. Carvol, Hptw. Bd. II, S. 768) mit $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, *A.* **275**, 156; *B.* **27**, 1496; TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2149). — Krystalle. Schmelzp.: 94—95°. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$.

10) ***ααβ-Trimethylglutaconsäure, 2,2,3-Trimethyl-Penten(3)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Durch Hydrolyse des ααβ-Trimethyl-β-Hydroxyglutarsäureesters mit conc. Salzsäure.. Als Ester durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Trimethylbromglutarsäureester, sowie am besten durch Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylchlorglutarsäureester in alkoholischer mit HCl gesättigter Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1182). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, löslich in Acetylchlorid. Kaliumpermanganat und Brom werden nur langsam entfärbt. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Natrium in siedender äthylalkoholischer Lösung reducirt zu Trimethylglutarsäure. — Das Kupfersalz ist ein blauer, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Weisser Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Kp_{30}: 160—165°.

11) ***Iso-ααβ-Trimethylglutaconsäure*** $C_8H_{12}O_4$. *B.* Durch Auflösen des Anhydrids in heisser Kalilauge, Kühlen der Lösung auf 0° und Ansäuern (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1186). — Nadeln. Schmelzp.: 133° (unter Anhydridbildung). Löslich im Wasser. Beim Kochen der wässerigen Lösung tritt Anhydridbildung ein. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Weisser Niederschlag.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. *B.* Aus ααβ-Trimethylglutaconsäure durch mehrfaches Kochen mit Natrium in amylalkoholischer Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1184). Beim Erhitzen von Trimethylhydroxyglutarsäure mit PBr_5 (P., TH.). — Tafeln. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Krystallisirt daraus unverändert, löst sich aber langsam in heisser Sodalösung zum Na-Salz der Säure.

12) ***Propylmesaconsäure, 3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(1) (trans-Form)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Propylcitraconsäure (S. 337) wird in Chloroformlösung mit wenig Brom dem directen Sonnenlicht ausgesetzt (FITTIG, FICHTLER, *A.* **304**, 250). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Kp_{16}: 240°. Leicht löslich in

Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Chloroform und Ligroïn. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht n-Butylbernsteinsäure. — $Ca.C_8H_{10}O_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Kleine, durchsichtige Krystalle. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Krystallwarzen aus Wasser.

13) ***Propylcitraconsäure, 3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(1) (cis-Form)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Propylitaconsäure (S. 335) wird destillirtund die Propylcitraconsäure als Anhydrid aus dem Destillat mit Wasserdampf abgeblasen (Fittig, Fichtler, *A.* **304**, 245). — Dreiseitige Täfelchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 80° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130—160° entsteht Propylitaconsäure, durch Reduction mit Natriumamalgam n-Butylbernsteinsäure. — $Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Mikroskopische Täfelchen. Löslich in ca. 130 Thln. siedendem Wasser. — $Ba.C_8H_{10}O_4$. Weisse Krystallflitterchen. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Weisses amorphes Pulver.

14) ***Isopropylcitraconsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(4)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Isopropylitaconsäure (s. u.) wird destillirt und aus dem Destillat die Isopropylcitraconsäure mit Wasserdampf abgeblasen (Fittig, Burwell, *A.* **304**, 262). Bei der Destillation von Isopropylparaconsäure (F., Feurer, *A.* **283**, 132). Durch längeres Sieden von Isopropylisoparaconsäure (F., Thron, *A.* **304**, 292). — Lange, weisse Nadeln oder monokline Prismen aus Chloroformlösung. Schmelzp.: 78—81°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroïn. — $Ba.C_8H_{10}O_4$. Lockeres, weisses Pulver. Löslich in 300 Thln. Wasser. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Käsiger Niederschlag.

15) ***Isopropylitaconsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(3)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Isopropylparaconsäureester (S. 366) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt und der entstehende Ester verseift (Fittig, Burwell, *A.* **304**, 259). — Perlmutterglänzende Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 189° bis 192° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Ligroïn. Bleibt bei 20-stdg. Kochen mit 20%iger Natronlauge fast völlig unverändert und wird durch 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure quantitativ in Isopropylisoparaconsäure verwandelt. — $Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_8H_{10}O_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Krystallisirt aus heissem Wasser.

16) ***Methyläthylitaconsäure*** $CH_3.C(C_2H_5):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Siehe Methyläthylaticonsäure sub Nr. 17 (Stobbe, *A.* **282**, 303). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165—167° (unter Zersetzung) (St.); 179—181° (unter Zersetzung) (Smith, *Ph. Ch.* **25**, 212). In Aether schwerer löslich, als Methyläthylaticonsäure. K: 0,0150. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

17) ***Methyläthylaticonsäure, γ-Methyl-γ-Aethylidenbrenzweinsäure, 3-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6)*** $(CH_3)(CH_3.CH:)C.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (vgl. Stobbe, *C.* **1899** II, 26; *A.* **308**, 67). *B.* Entsteht neben Methyläthylitaconsäure beim Eintragen eines Gemisches aus 120,8 g Bernsteinsäureester und 100 g Methyläthylketon in 94,4 g alkoholfreies Natriumäthylat, suspendirt in absolutem Aether (St., *A.* **282**, 302). Man lässt 1—2 Wochen stehen, giebt dann Wasser zu und versetzt die wässerige Lösung allmählich mit verdünnter Schwefelsäure. Man schüttelt jedesmal mit Aether aus, verdunstet die ätherischen Auszüge und verseift die zurückbleibenden Ester. — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in CS_2. Geht beim Erwärmen mit H_2SO_4 in γ-Methyläthylparaconsäure (S. 368) über. Mit Brom entsteht γ-Methyläthylbromparaconsäure. — $Ca.C_8H_{10}O_4$. Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in heissem, leicht in kaltem Wasser. — $Ba.C_8H_{10}O_4 + 3H_2O$. Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Niederschlag.

18) ***Isoamylidenmalonsäure, 2-Methylsäure-5-Methyl-Hexen(2)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäureester, Essigsäureanhydrid und Isovaleraldehyd (Ruhemann, Cunnington, *Soc.* **73**, 1011). — Farbloses Oel. Kp_{11}: 133—135°.

19) ***Allyläthylmalonsäure, 3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)*** $CH_2:CH.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäureester, C_2H_5J und Natriumäthylat (Hjelt, *B.* **29**, 1856). — Grosse Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 107—108°.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Kp: 233° (Hjelt).

20) ***Methobutenylmalonsäure, gem.-Dimethoallylmalonsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthyl-

ester entsteht bei der Einwirkung von 2-Methyl-2,4-Dibrombutan auf Natriummalonsäureester (Ipatiew, Ж. **30**, 391; *C.* **1898** II, 660; *J. pr.* [2] **59**, 543). Aus dem Diäthylester durch Verseifen mit alkoholischem Kali. — Krystalle vom Schmelzp.: 82,5—83,5°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Entfärbt schnell $KMnO_4$. Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 ab. Das Calcium-, Natrium- und Ammon-Salz sind leicht löslich in Wasser, die Salze der Schwermetalle unlöslich. — $Ca.C_8H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Kp_{20}: 140—141°. Unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Nitrosylchlorid Chlorisonitrosoisoamylmalonsäureester (S. 304)..

21) ***Pentamethenylmalonsäure, Cyclopentylmalonsäure*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CH.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei 7—8-stdg. Kochen von Natriummalonsäureester (dargestellt durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natriumdraht in das Gemisch aus 2 Mol.-Gew. Malonsäureester und 5 Thln. Toluol) mit 2 Mol.-Gew. Jodcyclopentan (Verwey, *B.* **29**, 1996). Man verseift den Ester durch absolut-alkoholische Kalilauge (von 10%). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 162—163° (dabei in CO_2 und Pentamethenylessigsäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K_2.C_8H_{10}O_4$ (im Vacuum). Krystallpulver. Sehr hygroskopisch. — $Ba.C_8H_{10}O_4$. Krystallmasse.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Kp_{13}: 137—138° (Verwey).

22) ***1-Methylcyclopentandicarbonsäure(3,3)*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von 12,5 g Malonsäureester und 18 g 1,4-Dibrommethylbutan, dargestellt durch 5—6-stdg. Erhitzen auf 100° von bei 0° mit HBr gesättigtem 2-Methylbutandiol(1,4), in die abgekühlte Lösung von 3,6 g Natrium in 43 g absoluten Alkohol (Euler, *B.* **28**, 2957). Man erhitzt schliesslich 3—4 Stunden lang auf 100°, und verseift den Ester durch alkoholische Kalilauge. Zur Reinigung wird das Bleisalz dargestellt. — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 140—142° (dabei in CO_2 und β-Methylpentamethylencarbonsäure zerfallend). Sehr leicht löslich in heissem Wasser).

23) ***Norpinsäure, 1,1-Dimethylcyclobutandicarbonsäure(2,4)*** $(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\\ CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!CH_2$ (s. auch sub Nr. 24). *B.* Beim Eintröpfeln von $KMnO_4$-Lösung (von 4%) in die mit Soda versetzte Lösung von Norpinaldehydsäure (Baeyer, *B.* **29**, 1910). Bei der Oxydation von Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$ mit CrO_3 (B.). — Kurze Prismen (aus Wasser). Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 173—175°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Essigäther. Mit überschüssigem Brom entsteht Dibromnorpinsäure (Baeyer, *B.* **29**, 2788).

24) ***Säure*** $C_8H_{12}O_4$. Identisch mit Norpinsäure (?). *B.* Aus Pinononsäure (S. 259) und alkalischer Bromlösung (Wagner, Ertschikowsky, *B.* **29**, 882). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in Wasser.

25) ***Cyclohexandicarbonsäure(1,2), Hexahydrophtalsäure*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH(CO_2H)\\ \vdots \\ CH_2.CH_2.CH(CO_2H)\end{matrix}$ *s. Bd. II, S. 1731 u. Spl. dazu.*

26) ***Cyclohexandicarbonsäure (1, 4), Hexahydroterephtalsäure*** $CO_2H.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!>\!CH.CO_2H$ *s. Bd. II, S. 1834 u. Spl. dazu.*

6. * Säuren $C_9H_{14}O_4$ (*S. 722—723*).

1) ****Isobutylitaconsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(4)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 722*). *B.* Durch Erhitzen von Isobutylcitraconsäure (S. 339) mit Wasser auf 160° (Fittig, Schirmacher, *A.* **304**, 304). Durch Kochen von Isobutylaticonsäure (S. 339) mit Natronlauge (F., Sch., *A.* **304**, 325). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Valeraldehyd und Malonsäure (F., Kählbrand, *A.* **305**, 54).

2) ****Aethylallylbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hepten(6)*** $\begin{matrix}CH(C_2H_5).CO_2H\\ \vdots \\ CH(C_3H_5).CO_2H\end{matrix}$ (*S. 722*). a) ****Para-Säure.*** Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 436. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

b) ****Meso-Säure.*** Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 463.

4 u. 5) ***Pyrocamphensäure, Camphopyrsäure.*** a) ****cis-Säure*** (*Hptw.*, *Nr. 4*, *S. 723*). *B.* {Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Destilliren von Camphensäure (Camphosäure) $C_{10}H_{14}O_6$} oder deren Anhydrid {(Marsh, Gardner, *Soc.* **59**, 650;} **69**, 77). Bei der Oxydation von Fenchen oder von Terpentinhydrochlorid mit conc. Salpetersäure (G., Cockburn, *Soc.* **73**, 278). — Schmelzp.: 203—204°. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) und etwas Phosphor auf 280° entsteht Hexahydro-m-Xylol. — $Na_2.C_9H_{12}O_4$ (bei 120°). Aeusserst löslich in Wasser. — Pb.Ā (bei 110°). Niederschlag.

Chlorid $C_9H_{12}O_2.Cl_2$. *B.* Aus cis-Camphopyrsäure und PCl_5 (Marsh, Gardner, *Soc.* **69**, 18). — Flüssig. Kp_{13}: 125—130°. Beim Eintragen in heisses Wasser entstehen cis- und trans-Camphopyrsäure.

b) ***trans-Säure.*** *B.* Mesocamphopyrsäure (s. u.) wird durch Acetylchlorid in trans-Säure und cis-Säureanhydrid zerlegt, die man durch Soda trennt (Marsh, Gardner, *Soc.* **69**, 80). Dasselbe Gemisch entsteht bei mehrstdg. Stehen von cis-Camphopyrsäurechlorid an feuchter Luft (M., G.). — Schmelzp.: 191°.

c) ****Mesocamphopyrsäure*** (= *Isopyrocamphensäure*, *Hptw.*, *Nr. 5*, *S. 723*). *B.* Durch Zusammenbringen von cis- und trans-Camphopyrsäure (Marsh, Gardner, *Soc.* **69**, 80). Beim Erhitzen von Camphensäure wenig oberhalb des Schmelzp. (M., G.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 163—170°. — Acetylchlorid spaltet in trans-Camphopyrsäure und cis-Camphopyrsäureanhydrid.

Chlorcamphopyrsäure $C_9H_{13}O_4Cl$. **Chlorid** $C_9H_{11}O_2Cl_3$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 8 g Camphopyrsäure mit 33 g PCl_5 (Marsh, Gardner, *Soc.* **69**, 81). — Flüssig. Kp_{15}: 142°.

Anhydrid $C_9H_{11}O_3Cl$. *B.* Beim Stehen einer ätherischen Lösung des Chlorids mit Wasser (Marsh, Gardner, *Soc.* **69**, 83). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 228—229°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn.

6) ***Isobutylcitraconsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(5)-Säure(7) (cis-Form)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C.CO_2H$ / $H.C.CO_2H$. *B.* Entsteht neben $\beta\gamma$-Isooctensäure und Isobutylitaconsäure bei der Destillation von Isobutylparaconsäure (S. 369) (Fittig, Weil, *A.* **283**, 279). Man destillirt die freien Säuren mit Wasserdampf, wobei die Isobutylcitraconsäure und die $\beta\gamma$-Isooktensäure übergehen, die man durch Darstellung der Baryumsalze trennt (isobutylcitraconsaures Baryum ist in absolutem Alkohol unlöslich, während $\beta\gamma$-isooktensaures Baryum darin sehr leicht löslich ist). — Bei der Destillation der Isobutylitaconsäure (S. 338) (F., Schirmacher, *A.* **304**, 299). — Farblose Krystallblättchen aus Chloroform-Ligroïn. Schmelzp.: 75,5—80° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Oxydation: Fittig, Kählbrand, *A.* **305**, 56. — $Ca.C_9H_{12}O_4$. Weisses Pulver. — $Ba.C_9H_{12}O_4$. Feines Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_9H_{12}O_4$. Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

7) ***Isobutylmesaconsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(5)-Säure(7) (trans-Form)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Isobutylcitraconsäure (s. o.) wird in Chloroform-Lösung mit wenig Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt (Fittig, Schirmacher, *A.* **304**, 302). — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Isobutylbrenztraubensäure (S. 246) (Fittig, Kählbrand, *A.* **305**, 58). — $Ca.C_9H_{12}O_4 + H_2O$. — $Ba.C_9H_{12}O_4 + H_2O$. Feines Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag_2.C_9H_{12}O_4$.

8) ***Isobutylaticonsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(3)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht beim Kochen von Isobutylitaconsäure (S. 338) mit Natronlauge und wird aus den Mutterlaugen der beim Ansäuern ausfallenden unveränderten Isobutylitaconsäure mit Aether gewonnen (Fittig, Erlenbach, *A.* **304**, 311). — Farblose, prismatische Krystalle aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 95°. In 100 Thln. Wasser lösen sich bei 25° 1,863 Thle., in Alkohol bei 19° 35,6 Thle. Leicht löslich in Chloroform, heissem Benzol und CS_2. Durch Einwirkung von Brom entsteht neben wenig des Dibromids hauptsächlich Bromisobutylisoparaconsäure (S. 369). — $Ca.C_9H_{12}O_4$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_{12}O_4$. Glänzende Kryställchen. — $Ag_2.C_9H_{12}O_4$. Weisser Niederschlag.

9) ***Propylallylmalonsäure, 4,4-Dimethylsäure-Hepten(1)*** $CH_2:CH.CH_2.C(C_3H_7)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäureester, Propylbromid und Natriumäthylat (Hjelt, *B.* **29**, 1856). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 115°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,93.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Kp: 240—241° (Hjelt).

10) ***Isopropylallylmalonsäure, 2-Methyl-3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)*** $(CH_3)_2CH.C(CH_2.CH:CH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäureester, Isopropylbromid und Natriumäthylat (HJELT, *B.* **29**, 1856). — Krystalle. Schmelzp.: 112,5°. Elektrische Leitfähigkeit K: 1,46.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Kp: 232—238° (HJELT).

11) ***gem. Methyläthylallyl-Malonsäure, 2-Methylsäure-5-Methyl-Hepten(4)*** $(CH_3)(C_2H_5)C:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 551). — Syrup. — $Ca.C_9H_{12}O_4$ (bei 110°). Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_9H_{12}O_4$. Unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und 3-Methyl-1,3-Dibrompentan (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 549). — Flüssig. Kp_{24}: 155—156°. D^0_0: 1,0037.

12) ***Pinsäure*** $(CH_3)_2C{<}{CH(CO_2H)—\atop CH(CH_2.CO_2H)}{>}CH_2$. *B.* Beim Eintragen von 5 g α-Pinonsäure (S. 261), gelöst in Natronlauge, in NaBrO (dargestellt durch Eintröpfeln von 20 g Brom bei 0° in 15 g NaOH, gelöst in 250 g Wasser) (BAEYER, *B.* **29**, 25). Man versetzt mit wenig Natronlauge, giesst nach 1 Stunde in eine gekühlte Mischung aus Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die filtrirte und mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Lösung mit Aether aus. — Beim Eintragen von (je 1/3 g) α-Pinonsäure in ein fast bis zum Sieden erhitztes Gemisch aus 10 Thln. conc. Salpetersäure und 10 Thln. Wasser (B., *B.* **29**, 328). — Bei allmählichem Eintragen von 4,5 g PbO_2 in die auf 100° erwärmte Lösung von 2 g Pinoylameisensäure in 20 ccm Wasser + 2,3 g Eisessig (B., *B.* **29**, 1916). Man erwärmt 1/2 Stunde lang. — Aus l-Pinonsäure (S. 261) und NaBrO (TIEMANN, *B.* **29**, 3016). — Lange Prismen. Schmelzp.: 101—102,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Wird von HBr bei 100° nicht verändert. Mit Brom und PBr_3 entsteht Brompinsäure (B., *B.* **29**, 1908).

13) ***α-Tanacetogendicarbonsäure*** *s. Bd. II, S. 1732 und Spl. dazu.*

14) ***β-Tanacetogendicarbonsäure, 3-Methoäthyl-Hexen(2)-Disäure, Isopropylhydromuconsäure*** $CO_2H.(CH_2)_2.C[CH(CH_3)_2]:CH.CO_2H$. *B.* Aus β-Thujaketonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1485) mit alkalischer Bromlösung (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 432, 435; WALLACH, *B.* **30**, 424). — Schmelzp.: 116—118° (T., S.). Schmelzp.: 113—114° (W.). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ quantitativ ω-Dimethylllävulinsäure (S. 245).

15) ***Säure*** $C_9H_{14}O_4$. *B.* Durch Oxydation von Fenchocamphoron mit Salpetersäure (D: 1,25) (WALLACH, *A.* **300**, 317). — Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

7. * Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ (*S. 723—728*).

1—5) ****Camphersäuren*** (*S. 723—726*). Constitutionsformeln: $${(CH_3)_2C—CH(CO_2H) \atop CH_3.C(CO_2H).CH_2}{>}CH_2$$ (BREDT, *B.* **26**, 3049; vgl. BALBIANO, *G.* **29** II, 490); $${(CH_3)_2C—CH(CO_2H) \atop CH_3.CH.CH(CO_2H)}{>}CH_2$$ (TIEMANN, *B.* **28**, 1089; MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2164); $${(CH_3)_2C——CH(CO_2H) \atop CH_3.C(CH_2.CO_2H).CH_2}$$ (WAGNER, *Ж.* **28**, 82); $${(CH_3)_2C——CH_2 \atop CH_3.C(CO_2H).CH(CO_2H)}{>}CH_2$$ (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 998; vgl. BLANC, *Bl.* [3] **19**, 285; *A. ch.* [7] **18**, 267; NOYES, *B.* **32**, 2288); $${(CH_3)_2C——CH_2 \atop CH_3.C(CO_2H).CH_2}{>}CH.CO_2H$$ (PERKIN, *Soc.* **73**, 798; vgl. dagegen: BLANC, *Bl.* [3] **21**, 830, 854); $$CH_3.CH——CH_2 \quad CH_2 \quad CH_3.C(CO_2H).CH_2 \;{>}CH.CO_2H$$ (SCHRYVER, Soc. **73**, 68). Zur Constitution vgl. ferner: AUWERS, *B.* **31**, 2112; BLANC, *Bl.* [3] **19**, 536; NOYES, *Am.* **22**, 4. — Die Camphersäure existirt in einer maleïnoïden und einer fumaroïden (Isocamphersäure)-Form, von denen jede eine d-, eine l- und eine i-Modification bildet (ASCHAN, *B.* **27**, 2001; ausführliche Darstellung s. in *Acta societatis scient. Fennicae* **21**, Nr. 5). Die i-Modificationen können nicht durch Krystallisation in die d- und l-Modificationen geschieden werden. Die Camphersäuren gehen bei mehrstdg. Stehen mit 3—4 Thln. Acetylchlorid in der Kälte in Anhydride über, die Isocampher-

säuren nicht (wichtig für die Trennung von Gemischen). Die d-Camphersäure lässt sich theilweise — am besten durch Erhitzen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Eisessig und conc. Salzsäure auf 170—180° — in l-Isocamphersäure umwandeln und umgekehrt, ebenso die l-Camphersäure in d-Isocamphersäure und umgekehrt. Durch Erhitzen für sich geht die l-Isocamphersäure in das Anhydrid der d-Camphersäure, die d-Isocamphersäure in das Anhydrid der l-Camphersäure über.

a) ****Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure, d-Camphersäure*** (*S. 723*). *B.* Aus Campherchinon, HJ und rothem Phosphor bei 150° (Oddo, *G.* **27** II, 121). — *Darst.* Man erwärmt 150 g Campher mit 1200 ccm Salpetersäure (D: 1,42) und 800 ccm Wasser 60—65 Stunden lang am Kühler auf dem Wasserbade, kühlt ab, filtrirt die Camphersäure ab, giebt zum Filtrate 250 ccm Salpetersäure (D: 1,42) und 180 g Campher und erhitzt wieder 65 Stunden lang auf 100°, filtrirt, erhitzt das Filtrat nochmals mit 400 ccm Salpetersäure und 171 g Campher (Noyes, *Am.* **16**, 501). — Durch Eintragen unter gelindem Erwärmen von $KMnO_4$-Lösung in die Lösung von Camphenylnitraminkalium (Mahla, Tiemann, *B.* **29**, 2811). — D: 1,186. Affinitätsconstante K: 0,00229 (Walden, *B.* **29**, 1700). Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. Destillirt bei raschem Erhitzen im CO_2-Strom fast unzersetzt. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 687. — Bei der Oxydation mit $CrO_3 + H_2SO_4$ oder mit Salpetersäure entsteht erst Oxycamphersäure und dann Camphoronsäure (vgl. Mahla, Tiemann, *B.* **28**, 2154). Bei allmählicher Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte entstehen neben geringeren Mengen von Fettsäuren, Trimethylbernsteinsäure, Camphoronsäure und Camphansäure (S. 381) als Hauptproducte Balbiano's Säure $C_8H_{12}O_5$ (s. S. 379) und Oxalsäure (Balbiano, *B.* **32**, 1017, *G.* **29** II, 490; vgl. auch M., T.). — Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Methylisopropylessigsäure, Säuren $C_6H_{13}.CO_2H$, $C_7H_{15}.CO_2H$ und $C_8H_{17}.CO_2H$, Isopropylbernsteinsäure und Dihydrocamphersäure (S. 311). Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, eine ungesättigte Säure $C_8H_{15}.CO_2H$, Isopropylbernsteinsäure, Pseudocamphersäure (S. 345) und eine Säure $C_9H_{16}O_4$ (Crossley, Perkin jun., *Soc.* **73**, 1). — $Na_2.C_{10}H_{14}O_4 + 5H_2O$ (Massol, *Bl.* [3] **9**, 720).

Camphersäure verbindet sich mit Aceton zu dem Additionsproduct $C_{10}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}C_3H_6O$: rhombische Tafeln oder Prismen (Pope, *Z. Kr.* **28**, 128).

Ester der Camphersäure. Camphersäureanhydrid liefert mit Alkoholen nur die o-Monoester (Constitutionsformel s. u. bei den Aethylestern).

Monomethylester** (**Methylcamphersäure**) $C_{11}H_{18}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.CH_3$. a) ****al-Methylester (*S. 724*). *B.* Neben dem o-Ester und dem Dimethylester bei Einwirkung von saurem camphersaurem Kalium auf CH_3J; neben dem o-Ester bei Einwirkung von $CH_3.ONa$ auf Camphersäureanhydrid (Wegscheider, *M.* **20**, 685). — Lange, trimetrische (Marshall, *Soc.* **61**, 1094; Osann, *B.* **26**, 289) Spiesse (aus heissem Wasser). Kp_{15}: 193° (Brühl, *B.* **26**, 289). 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,115 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: Walker, *Soc.* **61**, 1093. Das NH_4-Salz giebt mit $AgNO_3$ einen starken Niederschlag. Mit sehr verdünnter $CuSO_4$-Lösung entsteht kein Niederschlag. Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht kein Hydrazid (Friedel, Combes, *Bl.* [3] **9**, 29).

b) ****o-Methylester*** (*S. 724*). *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen auf 160° von 15 g Camphersäureanhydrid mit 50 g Holzgeist (Brühl, *B.* **26**, 285). Das Natriumsalz entsteht bei mehrstdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Natrium-Methylat mit Camphersäureanhydrid (Walker, *Soc.* **61**, 1089; Brühl; Cazeneuve, *Bl.* [3] **9**, 93). Vgl. ferner den al-Ester. — {Rhombische, sphenoïdische, hemiëdrische (Osann, *B.* **25**, 1808;} **26**, 286; Marshall, *Soc.* **61**, 1090) {Tafeln (aus heissem Wasser)}. Schmelzp.: 76°. Kp_{15}: 198,5°. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,182 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: Walker. Das NH_4-Salz giebt mit $AgNO_3$ einen geringen Niederschlag, mit $CuSO_4$-Lösung einen stärkeren Niederschlag, als das NH_4-Salz des al-Esters (Wegscheider). Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid $C_{16}H_{20}N_2O_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 708).

***Dimethylester** $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(CH_3)_2$ (*S. 724*). *B.* Aus der Säure und $CH_3.OH$ mit HCl (Br., H., Walker).

Monoäthylester** $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4(C_2H_5)$ (*S. 725*). a) ****o- oder α-Derivat

(*S. 725*)
$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{———}CH.COO.C_2H_5\\ \quad\;|\qquad\qquad\quad >CH_2\\ CH_3.C(CO_2H).CH_2\end{array}$$
(Anschütz, *B.* **30**, 2654). *Darst.* Man erhält das Natriumsalz $C_{12}H_{19}O_4Na$ durch allmähliches Eintragen von 182 g Camphersäureanhydrid in die Lösung von 23 g Natrium in 400 ccm absoluten Alkohol (Walker, *Soc.* **63**, 496). — Trimetrische (Behrens, *R.* **12**, 24) Prismen. Schmelzp.: 46—48° (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **12**, 24). Kp_{14}: 204° (unter Zersetzung) (Brühl, *B.* **26**, 286). — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entstehen die Ester der cis- und der cis-trans-Campholytsäure $C_9H_{13}O_2.C_2H_5$ (S. 211—212).

b) **al- oder β-Derivat* (*S. 725*) $\begin{matrix}(CH_3)_2C & \text{———} & CH(CO_2H) \\ | & & >CH_2 \\ CH_3.C(COO.C_2H_5).CH_2 & & \end{matrix}$ (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 2654). Kp_{13}: 196,5° (BRÜHL, *B.* **26**, 725). Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entstehen Allo-Campholytsäureester $C_9H_{13}O_2.C_2H_5$ (S. 212), Allo-Camphothetinsäureester $C_{18}H_{28}O_4(C_2H_5)_2$ (S. 351) und Allo-Ketodihydrocampholytsäurester (S. 259).

S. 725, Z. 30 v. u. statt: „A. ch. 70" lies: „A. ch. [2] 70".

*Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ (*S. 725*). *Darst.* Man leitet einen langsamen CO_2-Strom durch, in einer Retorte geschmolzene, Camphersäure, so lange noch Wasser abdestillirt, erhitzt dann stärker bei gewechselter Vorlage und löst das Destillat in $CHCl_3$, welches beigemengte Camphersäure ungelöst lässt (BRÜHL, *B.* **26**, 285). Beim Schütteln einer conc. Lösung von camphersaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 483). — Krystallisirt rhombisch (v. KRAATZ, ASCHAN, POPE, *Z. Kr.* **28**, 130). Schmelzp.: 220—221° (A.). In Chloroformlösung inactiv, in Benzollösung linksdrehend. Mit $NH_3O.HCl$ + Natriumäthylat entsteht Campherhydroximsäureanhydrid (Camphonitrophenol, s. Hptw. Bd. III, S. 493 u Spl. dazu) (LOWRY, *Soc.* **73**, 1003). Beim Eintragen von $AlCl_3$ in eine Lösung des Anhydrids in $CHCl_3$ erfolgt Spaltung in CO und Isolauronolsäure (s. S. 211). Nach LEES und PERKIN (*P. Ch. S.* Nr. 193) entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auch ψ-Campholacton $C_9H_{14}O_2$ (S. 248) und eine Säure $C_{11}H_{16}O_3$ vom Schmelzp.: 255—257°. Bei mehrtägigem Stehen von Camphersäureanhydrid in Chloroform-Lösung mit $AlCl_3$ entsteht eine krystallinische Säure $C_9H_{16}O_2$ vom Schmelzp.: 76—77° und eine flüssige, ungesättigte Säure (LEES, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 203).

Chlorcamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht bei 17-stdg. Kochen von 1 Thl. Camphersäure mit 4,5 Thln. PCl_5 (MARSH, GARDNER, *Soc.* **69**, 81).

Anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Chlorid $C_{10}H_{13}O_2Cl_3$ in 7,5 Thle. kochendes Wasser (MARSH, GARDNER). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 233—235°. Linksdrehend in Chloroform und Alkohol (ASCHAN). Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht reichlich l-Isocamphersäure (S. 343).

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2Cl_3$. Krystallinisch. Schmelzp.: 28°. Kp_{11}: 145—148° (MARSH, GARDNER). Bei langem Kochen mit Wasser wird Camphansäure (S. 381) gebildet.

Bromcamphersäure (w-Bromcamphersäure) $C_{10}H_{15}O_4Br = \begin{matrix}(CH_3)_2C & \text{———} & CH_2 \\ \cdot & & >CBr.CO_2H \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2 & & \end{matrix}$? (PERKIN, *Soc.* **73**, 815). *B.* Bei 3—4 Minuten langem Erwärmen des Anhydrids (s. u.) mit wenig Salpetersäure (D: 1,42) auf 100° (KIPPING, *Soc.* **69**, 63). Man verdünnt mit Wasser und entzieht dem Niederschlag durch $CHCl_3$ die gebildete Säure. — Orthorhombische Tafeln und Prismen (aus Aether und $CHCl_3$). Schmelzp.: 195—196° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Soda in HBr und Camphansäure (S. 381). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$ (s. u.).

Bromcamphersäurechlorid. *B.* Beim Erhitzen von Camphersäurechlorid mit 1 Mol.-Gew. Brom (BREDT, *B.* **28**, 319 Anm.). — Kp_{15}: 175°. Kp_{13}: 170—171°.

***Bromcamphersäureanhydrid** $C_{10}H_{13}O_3Br$ (*S. 725*). *B.* Entsteht neben einer bromirten Säure (Schmelzp.: 196°) aus l-Isocamphersäure und Brom (ASCHAN, *B.* **27**, 2112). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemisch aus 50 g d-Camphersäure und 102 g PCl_5 2—3 Stunden auf 100°, versetzt, nach dem Erkalten, mit 44 g trocknem Brom und erwärmt noch 3—4 Stunden bis zum schwachen Sieden. Man giesst hierauf in das 7-fache Vol. Eiswasser, giesst ab und erwärmt das erhaltene Oel mit 80 g Eisessig und 20 g Wasser. Hierauf giesst man allmählich 175 ccm Wasser hinzu und erwärmt 1 Stunde lang unterhalb 70° (ASCHAN, *B.* **27**, 3505). — Leicht löslich in heissem $CHCl_3$. $[\alpha]_j$: —21,1° in Chloroform (p: 5,8512). Geht beim Kochen mit Wasser (vgl. auch BREDT, *B.* **27**, 2097) in Camphansäure (S. 381) über. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 150° entsteht Camphansäureamid $C_{10}H_{15}NO_3$. Bei $2^1/_2$-stdg. Kochen mit wässeriger Sodalösung entstehen Camphansäure und wenig Lauronolsäure (S. 211). Mit alkoholischem Kali entsteht nur Camphansäure. Bei kurzem Erwärmen mit HNO_3 entsteht Bromcamphersäure. Giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig beträchtliche Mengen von l-Isocamphersäure (ASCHAN).

π-Halogencamphersäuren s. S. 343.

***Camphersäureperoxyd** (*S. 726, Z. 3 v. o.*). *B.* Entsteht aus Camphersäurechlorid und Natriumsuperoxydhydrat (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1728). — Aeusserst unbeständig.

2) ****Linkscamphersäure, l-Camphersäure*** (*S. 726*). *Darst.* Durch Oxydation von l-Borneol (ASCHAN, l. c). — Schmelzp.: 187°. D: 1,190. Affinitätsconstante K: 0,00228.

100 Thle. Wasser von 20° lösen 6,95 Thle. (WALDEN, *B.* **29**, 1701). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. [α]j: —49,5° in Alkohol (p: 9,833).

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Schmelzp.: 220—221°. Rhombisch (v. KRAATZ). Optisch inactiv in Chloroform, rechtsdrehend in Benzol (ASCHAN).

Chlorcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$. Schmelzp.: 234° (ASCHAN).

Bromcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$. *B.* Aus l-Camphersäure-Chlorid durch Bromirung u. s. w. (ASCHAN). — Rhombische (WINK) Krystalle. Schmelzp.: 216°.

3) ***Inactive (i-) (racemische) Camphersäure, Paracamphersäure*** (*S. 726*). *B.* {Bei der Oxydation von inactivem Campher (CHAUTARD, *A.* **127**, 121; ARMSTRONG, TILDEN, *B.* **12**, 1756;} DEBIERNE, *C. r.* **128**, 1112) und von i-Borneol (MARSH, STOCKDALE, *Soc.* **57**, 964; vgl. ASCHAN, *B.* **27**, 2011). — Schmelzp.: 208° (D). D: 1,228. Affinitätsconstante K: 0,00229 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). 100 Thle. Wasser lösen 0,239 Thle. (W.). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Durch Umkrystallisation des Cinchoninsalzes lässt sich aus der racem. Camphersäure Rechtscamphersäure gewinnen.

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4$. a) ***o-Derivat.*** Quadratische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69—70° (ASCHAN).

b) ***al-Derivat.*** Blätter. Schmelzp.: 95—96° (ASCHAN).

***Anhydrid** $C_{10}H_{14}O_3$ (*S. 726*). Monosymmetrische (v. KRAATZ) Krystalle. Schmelzpunkt: 221° (ASCHAN). In Alkohol leichter löslich als die activen Componenten.

Chlorcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$. Schmelzp.: 234° (ASCHAN).

Bromcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$. *B.* Durch Vereinigung der activen Componenten (ASCHAN). — Rhombische (WINK) Krystalle. Schmelzp.: 216°. Schwerer löslich als die activen Componenten.

S. 726, Z. 23—25 v. o. streiche den Satz: „Beim Zerlegen . . . . unlöslich ist".

4) ***Mesocamphersäure*** (*S. 726*). *Diese Säure hat sich als ein Gemenge wechselnder Zusammensetzung von d-Camphersäure und l-Isocamphersäure erwiesen und ist daher zu streichen* (ASCHAN, *B.* **27**, 2009).

5) ***Isocamphersäure.*** Die Isocamphersäure ist ebenso wie die Camphersäure in drei optisch verschiedenen Modificationen bekannt (ASCHAN, *B.* **27**, 202). Ueber die Umlagerung der Isocamphersäuren in Camphersäuren und umgekehrt s. S. 340—341.

a) ***d-Isocamphersäure.*** Schmelzp.: 171—172°. D: 1,243. Affinitätsconstante K: 0,00174. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,357 Thle. (ASCHAN; WALDEN, *B.* **29**, 1701). [α]j: + 48,6° in Alkohol (p: 9,884) (ASCHAN).

b) ***l-Isocamphersäure*** (*S. 726*). *B.* Entsteht auch, neben anderen Verbindungen, beim Schmelzen von d-Camphersäure mit Aetzkali (MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2153). Bei der Reduction von Chlorcamphersäureanhydrid oder Bromcamphersäureanhydrid (aus d-Camphersäure) (S. 342) mit Zinkstaub und Eisessig (ASCHAN). Durch Verseifung von l-Isocampheranilsäure (s. Spl. zu Bd. II, S. 419), welche durch Umlagerung von d-Campheranilsäure erhältlich ist, mit HNO_3 (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 343). — *Darst.* Durch Erhitzen von 15 g d-Camphersäure mit 45 ccm Eisessig und 45 ccm conc. Salzsäure auf 170—180° durch 4—5 Stunden (ASCHAN). — Schmelzp.: 171—172°. D: 1,243. Affinitätsconstante K: 0,00174. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,337 Thle. (ASCHAN; WALDEN). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. [α]D: —47,1° in Alkohol (p: 10,061), —52,4° in Aceton (p: 12,789) (ASCHAN).

c) ***i-Isocamphersäue.*** *B.* Durch Vereinigung von d- und l-Isocamphersäure oder durch Erhitzen von inactiver Camphersäure mit gleichen Theilen Eisessig und Salzsäure (ASCHAN). — Schmelzp.: 191° (ASCHAN, *B.* **27**, 2003). D: 1,249. Affinitätsconstante K: 0,00174. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,203 Thle. (ASCHAN; WALDEN, *B.* **29**, 1701).

π-Halogencamphersäuren. Active π-Chlorcamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Cl = C_8H_{13}Cl(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Sulfocamphersäure-Anhydrochlorid (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **71**, 15). $SO_2Cl.C_8H_{13}<{}^{CO}_{CO}>O = C_{10}H_{13}ClO_3 + SO_2$. Man erhitzt das rohe Anhydrid ½ Stunde lang mit Salpetersäure (D: 1,4) und etwas Essigsäure, verdunstet und krystallisirt den Rückstand aus verdünnter Essigsäure um. — Prismen oder farrnkrautähnliche Gebilde (aus Wasser). Schmelzp.: gegen 195° (rasch erhitzt; unter Zersetzung). Unlöslich in kaltem Wasser und $CHCl_3$, leicht in Methylalkohol und Aceton.

Anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$. *B.* Siehe die Säure. Durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid (L., K., *Soc.* **71**, 16). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 193—197° (rasch erhitzt). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Inactive π-Chlorcamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Cl$. *B.* Durch Oxydation von inactivem π-Chlorcampher mit Salpetersäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 967). — Flache Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 194—195°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Methylalkohol, Eisessig, Aether, fast unlöslich in kaltem Chloroform, schwer in heissem Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$. *B.* Durch Kochen der inactiven Säure mit Acetylchlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 968). — Undeutliche, farrnartige Aggregate. Schmelzp.: 193 bis 194°. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

Active π-Bromcamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br = \frac{(CH_3)(CH_2Br)C \text{———} CH_2}{CH_3.C(CO_2H).CH_2}\!\!>\!CH.CO_2H$ (?) (KIPPING, *Soc.* **75**, 128). *B.* Man erhitzt am Kühler 40 g απ-Dibromcampher mit 300 g Salpetersäure (D: 1,42) und 90 g Wasser zum Kochen, giebt 20—30 ccm Eisessig hinzu und kocht 3—3½ Stunden lang. Man lässt absitzen und giesst die klar gewordene und noch warme Lösung vom entstandenen Oele ab. Die abgegossene Lösung wird auf ¼ eingeengt und dann einige Stunden stehen gelassen. Die auskrystallisirte Säure wäscht man mit HNO_3, dann mit Wasser und nach dem Trocknen auf Thon mit $CHCl_3$ (K., *Soc.* **69**, 924). Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Sulfocamphersäureanhydrobromid (LAPWORTH, K., *Soc.* **71**, 12). — Glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 216—217° (rasch erhitzt, unter Gasentwickelung). Unlöslich in kaltem $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Für die Lösung von 1,03 g Säure in 25 ccm absolutem Alkohol ist bei 20° $[\alpha]_D$: 40,8°. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (aber nicht durch Salpetersäure von D: 1,42). Beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung entsteht zunächst trans-π-Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$ (s. S. 383). Beim Erhitzen mit Chinolin auf 170° entsteht cis-π-Camphansäure.

Dimethylester $C_{12}H_{19}O_4Br = C_{10}H_{13}BrO_4(CH_3)_2$. Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 114—115° (KIPPING). — Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Schwer löslich in heissem Ligroïn, leicht in $CHCl_3$, Holzgeist und Aether. Kaltes, conc. Ammoniak erzeugt trans-π-Camphansäureamid.

Anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$. *B.* Beim Aufkochen der Säure mit Acetylchlorid (K., *Soc.* **69**, 927). — Grosse, monokline (K., POPE, *Soc.* **71**, 970; *Z. Kr.* **31**, 118) Prismen (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 155—156°. Sublimirt in Nadeln. Destillirbar. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Geht, in heisser Salpetersäure (D: 1,42) gelöst, in π-Bromcamphersäure über.

Inactive π-Bromcamphersäure $C_8H_{13}Br(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von racemischem π-Bromcampher mit mässig conc. Salpetersäure während 6—8 Tagen (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 969). — Farblose, durchsichtige, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 203—204° bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Aether und Methylalkohol; sehr wenig in Benzol; fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$. Durch Kochen einer Lösung der inactiven Säure in Acetylchlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 970). — Kleine, ziemlich gut ausgebildete Prismen. Schmelzp.: 155—156°.

πw-Dibromcamphersäure $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = \frac{(CH_3)(CH_2Br)C.CH_2}{(CH_3)(CO_2H)C.CH_2}\!\!>\!CBr.CO_2H$ (?). *B.* Durch Erwärmen des Anhydrids (s. u.) mit conc. Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbade (KIPPING, *Soc.* **75**, 133). — Mikroskopische, vierseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 210° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und Methylalkohol. Aus der frisch bereiteten Lösung der Säure in Soda wird durch Mineralsäuren die Säure unverändert, nach Erhitzen der Lösung zum Kochen dagegen π-Bromcamphansäure gefällt (S. 381).

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_3Br_2$. *B.* Man behandelt ein Gemenge von π-Bromcamphersäure und (1/10 Thl.) amorphem P mit Br und erwärmt nach Verlauf der lebhaften Reaction auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von Br. Ausbeute an Rohproduct etwa 90%. Man reinigt dasselbe durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether (KIPPING, *Soc.* **75**, 131). — Grosse, durchscheinende, orthorhombische (POPE) Tafeln. Schmelzp.: 209—210°. Leicht löslich in kochendem Aethylacetat, Essigsäure, kaltem Aceton, ziemlich schwer in kaltem Benzol, schwer in kaltem Aether und Alkohol. $[\alpha]_D$ bei 14°: —31,2° (1,158 g Substanz in 25 ccm Chloroformlösung). Durch Kochen mit Wasser oder mit wässerig-alkoholischer Lösung von Na_2CO_3 geht die Verbindung in π-Bromcamphansäure über. Durch Behandlung mit siedender alkoholischer oder überschüssiger wässeriger Lösung von KOH oder durch Kochen mit $AgNO_3$ in Eisessig werden beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Hydroxy-cis-π-Camphansäure, bezw. Dihydroxycamphersäure.

π-Brom-w-Chlorcamphersäure $C_{10}H_{14}O_4ClBr = C_8H_{12}.BrCl(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandlung des Anhydrids (s. u.) mit conc. Salpetersäure und Erwärmen (KIPPING, *Soc.* **75**, 138). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 197°.

π-Brom-w-Chlorcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{12}O_3ClBr = C_8H_{12}BrCl<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$. *B.* Durch Behandlung von π-Bromcamphersäure mit PCl_5 und Einleiten von Cl bei 100° (KIPPING, *Soc.* **75**, 135). — Dünne Nadeln oder derbe orthorhombische (POPE) Prismen; erstere Form wird beim Liegen über H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf dem Wasserbade undurchsichtig. Schmelzp.: 214—215°. $[\alpha]_D^{14}$: —26,1° (1,153 g Substanz in 25 ccm Chloroformlösung). Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure entsteht π-Bromcamphansäure.

8) ***Pseudocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetznatron, vielleicht nach dem Schema:
$$\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{——}CH_2\\ | \qquad\qquad >CH.CO_2H\\ CH_3.C(CO_2H).CH_2\end{matrix} \longrightarrow$$
$$\begin{matrix} & CH_2\text{—}CH_2 & \\ CH_3.CH & & >CH.CO_2H \\ & CH_3.C(CO_2H).CH_2 & \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & CH_3.CH\text{—}CH_2 & \\ CH_2 & & >CH.CO_2H \\ & CH_3.C(CO_2H).CH_2 & \end{matrix}$$
(CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 39). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 119—129°. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroleumäther. Permanganat wird in Sodalösung nur in der Wärme langsam entfärbt. Giebt im Gegensatz zur Camphersäure mit Schwefelsäure keine Sulfonsäure. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$. Weisser Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Aus Pseudocamphersäure durch Erhitzen mit Acetylchlorid (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 40). — Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Flüchtig. Sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten.

9) ***Camphencamphersäure*** $\begin{matrix}CO_2H.CH_2.CH.CH_2\\ (CH_3)_2C\text{—}C(CH_3).CO_2H\end{matrix}$? *B.* Findet sich unter den Oxydationsproducten von Camphen durch $KMnO_4$ (WAGNER, *Ж.* **28**, 68). — Pyramiden. Schmelzp.: 135,5—136°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Mit Acetylchlorid entsteht kein Anhydrid. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(CH_3)_2$. **Flüssig. $Kp_{19,5}$: 154—155°. $D^{23}{}_0$: 1,0655 (WAGNER).**

10) ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Das Anhydrid entsteht bei kurzem Kochen von Dibromcampholid $C_{10}H_{14}Br_2O_2$ (S. 216) mit Natronlauge (FORSTER, *Soc.* **69**, 43). Die Säure erhält man leichter durch Kochen von Dibromcampholid mit gesättigtem Barytwasser (F.). Man engt ein, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Rhomboëder (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp: 203° (unter Gasentwickelung). Sehr leicht löslich in Wasser, äusserst leicht in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroïn. — $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Dicke Tafeln (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 174° (FORSTER). Für die Lösung von 1,183 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: —117,3°.

Bromderivat $C_{10}H_{13}O_3Br$. *B.* Beim Uebergiessen des Anhydrids mit Brom (FORSTER, *Soc.* **69**, 44). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—197°.

11) ***Pinophansäure.*** *B.* Aus Ketopinsäure $C_{10}H_{14}O_3$ (S. 266) beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung oder beim Schmelzen mit Natron (GILLES, RENWICK, *P. Ch. S.* Nr. 176). — Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Aether. Addirt kein Brom. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$.

12) ***Isovaleralglutarsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Okten(4)-Säure(8)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* In ein gekühltes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Glutarsäureester und 2 At.-Gew. Natrium tröpfelt man 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd, lässt einige Zeit stehen, übersättigt dann mit HCl und schüttelt mit Aether aus (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 344). Das Gemenge der erhaltenen Säuren wird neutralisirt und durch $CaCl_2$ Diisovaleralglutarsäure ausgefällt. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in warmem CS_2, $CHCl_3$, CCl_4 und warmem Ligroïn, schwer in kaltem Wasser. Verbindet sich mit HBr. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + H_2O$. Glänzende Schüppchen. Verliert bei 150° $^1/_2 H_2O$. Schwerer löslich in heissem Wasser, als in kaltem. — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + H_2O$. Glänzende Blättchen. Verliert bei 150° $^1/_2 H_2O$. Schwerer löslich in heissem Wasser, als in kaltem. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$. Käsiger Niederschlag

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Bei der Destillation von Isovaleralglutarsäure (Fittig, Bronnert, *A.* **282**, 357). — Nicht erstarrendes Oel. Kp: ca. 320°.

13) ***β-Isoamylcitraconsäure, 2, 6-Dimethyl-3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H):C(CH_3).CO_2H$. Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ = $\begin{matrix} C_5H_{11}.C.CO \\ \vdots \\ CH_3.C.CO \end{matrix} > O$. *B.* Beim Erhitzen von cis-Methylisoamylbernsteinsäureanhydrid mit Brom in Chloroformlösung unter Druck (Lawrence, *P. Ch. S.* Nr. 212). Bei der trockenen Destillation von α-Methyl-α-Oxy-α'-Isoamylbernsteinsäure (Auden, Perkin, Rose, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Kp_{50}: 170° (L.). Kp: 260° (A., P., R.). Beim Auflösen in Alkali und Wiederansäuern wird nicht die freie Säure, sondern das Anhydrid erhalten. Mit Anilin in Benzollösung entsteht eine bei 70° schmelzende Anilsäure.

14) ***gem. Diäthylallyl-Malonsäure, 2-Methylsäure-5-Aethyl-Hepten(4)-Säure(1)*** $(C_2H_5)_2C:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (Ipatjew, *J. pr.* [2] **59**, 548). — Zäher Syrup. — $Ca.C_{10}H_{14}O_4$. Ist bei 110° wasserfrei. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf 3-Aethyl-1,3-Dibrompentan als mit Wasserdampf flüchtiger Antheil (neben nichtflüchtigem Acetylentetracarbonsäureester) (Ipatjew, *J. pr.* [2] **59**, 546). — Flüssig. Kp_{23}: 161—162°. D^0_0: 1,0017.

15) ***Cyclopentan-1-Buttersäure(1)-Carbonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von Cyclopentanonpinakolin (s. Spl. zu Bd. I, S. 1014) mit heisser Salpetersäure, neben geringen Mengen CO_2 und Bernsteinsäure (Meiser, *B.* **32**, 2056). — Dickes, gelbes Oel. — $C_{10}H_{14}O_4.Ag_2$. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

8. * Säuren $C_{11}H_{18}O_4$ (*S. 728*).

1) ****Oxycamphocarbonsäure, Homocamphersäure*** (*S. 728*). Nach Bredt, Rosenberg (*A.* **289**, 4) ist Oxycamphocarbonsäure (Hydroxycamphocarbonsäure) Homocamphersäure $\begin{matrix} (CH_3)_2C & —— & CH.CH_2.CO_2H \\ | & & > CH_2 \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2 & & \end{matrix}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 36-stdg. Kochen von Cyancampher mit Kalilauge (von 25%) (B., R.). Zur Reinigung wird das Silbersalz dargestellt. — Kleine Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234°. Sublimirbar. Zerfällt bei der Destillation des Calciumsalzes in Campher und CO_2. Wird durch Acetylchlorid bei 100° nicht verändert. — *$C_{11}H_{16}O_4.Ca + 6H_2O$ (B., Sears, *A.* **299**, 161). Nädelchen. Leichter löslich in kaltem Wasser, als in heissem. — $C_{11}H_{16}O_4.Ag_2$. Pulver. Schwer löslich in Wasser.

2) ***n-Hexylcitraconsäure, 3-Methylsäure-Deken(2)-Säure(1) (cis-Form)*** $C_6H_{13}.CH_2.C(CO_2H):CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Destillation der Hexylitaconsäure (s. u.) (Fittig, Hoeffken, *A.* **304**, 329). — Feine Nadeln aus Chloroform-Ligroïn. Schmelzp.: 86° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Chloroform. — $Ca.C_{11}H_{16}O_4 + H_2O$. Seideglänzendes Pulver. — $Ba.C_{11}H_{16}O_4$. Weisser Niederschlag. — $Ag_2.C_{11}H_{16}O_4$. Käsiger Niederschlag.

3) ***n-Hexylmesaconsäure, 3-Methylsäure-Deken(2)-Säure(1) (trans-Form)*** $C_6H_{13}.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Aus Hexylcitraconsäure (s. o.), in Chloroform gelöst, und wenig Brom im Sonnenlicht (Fittig, Hoeffken, *A.* **304**, 332). — Atlasglänzende Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 153—154°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Chloroform und CS_2. — $Ca.C_{11}H_{16}O_4 + H_2O$. Warzenförmige Krystalle. — $Ba.C_{11}H_{16}O_4$. Harte Krusten. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_{11}H_{16}O_4$. Weisser Niederschlag.

4) ***n-Hexylitaconsäure, 3-Methylsäure-Deken(3)-Säure(1)*** $C_6H_{13}.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Hexylparaconsäureester (S. 371) und Natriumäthylat (Fittig, Hoeffken, *A.* 304, 327). Aus Hexylcitraconsäure durch Erhitzen mit Wasser (F., H.). Aus Hexyl-Citraconsäure und -Mesaconsäure durch Kochen mit Natronlauge (F., H.). — Weisse Schuppen oder seideglänzende Tafeln aus Wasser. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Schmelzp.: 129—130°. — $Ca.C_{11}H_{16}O_4 + 2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_{16}O_4$. Weisser Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_{16}O_4$.

5) ***n-Hexylaticonsäure, 3-Methylsäure-Deken(4)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_4.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von Hexylitaconsäure (S. 346) mit 20%iger Natronlauge (Fittig, Stuber, *A.* **305**, 2). — Warzenförmige Krystalle aus CS_2. Kleine Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 78—78,5°. Löslich in 616 Thln. Wasser von 17°. — $Ca.C_{11}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Voluminöser Niederschlag. — $Ag_2.C_{11}H_{16}O_4$. Weisser Niederschlag. Wird schnell violett.

9. *Säuren $C_{12}H_{20}O_4$ (*S. 728*).

3) ***3,4-Dimethoäthyl-Hexen(3)-Disäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2CH.C.CH_2.CO_2H \\ \vdots \\ (CH_3)_2CH.C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Die Aethylester zweier stereoisomerer Formen der Säure entstehen bei der Einwirkung von Na-Aethylat auf β-Isopropyl-γ-Acetylbuttersäureäthylester. Durch Verseifung erhält man ein Gemisch der Säuren, welches durch Krystallisation zerlegt wird (Barbier, Griguard, *C. r.* **126**, 252). — a) Säure vom Schmelzp.: 156—158°. Feine Nadeln. — b) Säure vom Schmelzp.: 117—119°. Farblose Nadeln.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_{12}H_{18}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben. — Aetherische Flüssigkeit. Kp_{10}: 156° (B., G.).

10. Diisovaleralglutarsäuredibromid, 7,8-Dibrom-2,10-Dimethyl-5,7-Dimethylsäure-Undeken(4) $C_{15}H_{24}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CBr(CO_2H).CH_2.C(CO_2H):CH.CH_2.CH(CH_3)_2$.

B. Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1 At.-Gew. Diisovaleralglutarsäure, suspendirt in CS_2 (Fittig, Bronnert, *A.* **282**, 361). Man lässt 3 Tage unter Umschütteln am Licht stehen und filtrirt dann das ausgeschiedene Dibromid ab. — Pulver. Schmelzp.: 185—186° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Alkohol u. s. w. Liefert mit Natriumamalgam Diisovaleralglutarsäure.

D. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ (*S. 729—733*).

1. *Acetylendicarbonsäure, Butindisäure $C_4H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.C:C.CO_2H + 2H_2O$ (*S. 729*).

B. {Beim Behandeln von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit 4 Mol.-Gew. alkoholischem Kali (Bandrowsky, *B.* **10**, 838)}. Wendet man sehr conc. Natronlauge an, so entsteht daneben etwas Propargylsäure (Lossen, *A.* **272**, 131). Der Diäthylester entsteht neben Aethoxylmaleïnsäureester beim Versetzen einer Lösung von 60 g Dibrombernsteinsäure-Diäthylester in 60 g absoluten Alkohols mit einer Lösung von 8,3 g Natrium in absolutem Alkohol (Pum, *M.* **14**, 492). — Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser erfolgt glatte Spaltung in CO_2 und Acetylensilber. Bei 2-stdg. Erhitzen auf 300° von 10 g Acetylendicarbonsäure mit 70 ccm Wasser entstehen Aldehyd und Paraldehyd (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 219). Beim Erhitzen für sich erglühen die Salze. Beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 100° entsteht Acetoxymaleïnsäureanhydrid (Michael, Bucher, *B.* **28**, 2511). Beim Behandeln des Diäthylesters mit C_2H_5J und Zink entsteht Aethylfumarsäureester. Der Diäthylester liefert mit N_2H_4 Pyrazolon-3-Carbonsäure-Aethylester und wenig Pyrazolon-Carbonsäure-Hydrazid. Mit Natriummalonsäurediäthylester liefert der Diäthylester den Ester einer Tetracarbonsäure, die aus ihren Salzen abgeschieden in Aconitsäure und CO_2 zerfällt (Michael, *J. pr.* [2] **49**, 20). Mit Natriumäthenyltricarbonsäureester entsteht der Ester $C_9H_3O_{10}(C_2H_5)_5$. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° entsteht aus dem Dimethylester die Verbindung $C_{12}H_{12}SO_8$ (Thiophentetracarbonsäureester?, s. Hptw. Bd. III, S. 761). — $Na_2.C_4O_4$. Hält 4 Mol. H_2O (Lossen). — $Ca.C_4O_4 + H_2O$. Mässig löslich in Wasser (L.). — $Ba.C_4O_4 + H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser (L.).

2. *Säuren $C_5H_4O_4$ (*S. 729—730*).

1) ****Aconsäure*** $CO_2H.C\lessdot\begin{matrix}CH.O \\ \vdots \\ CH_2.CO\end{matrix} = CO_2H.C\lessdot\begin{matrix}CH_2.O \\ \vdots \\ CH.CO\end{matrix}$ (?) (*S. 729*). *B.* {Beim Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit überschüssiger Soda (Kekulé, *A. Spl.* **1**, 347), oder bei 2-stdg. Kochen mit 10 Thln. Wasser (Beer, *A.* **216**, 92) $C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2HBr$.} Das Reactionsproduct wird im Vacuum destillirt (Reitter, *B.* **27**, 3440). — Geht bei sehr langem Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig in Paraconsäure (S. 360) über (R., *B.* **31**, 2723).

***Methylester** $C_6H_6O_4 = C_5H_3O_4.CH_3$ (*S. 730*). *B.* Bei 14-tägigem Stehen von 23 g Aconsäure, gelöst in 100 g Holzgeist (Reitter, *B.* **27**, 3440).

3. *Säuren $C_6H_6O_4$ (*S. 730—732*).

S. 731, Z. 18 v. u. statt: „$C_6H_4Cl_8O_6$" lies: „$C_6H_4O_6Cl_8P_2$".

4) ***Cyclobuten(1)-Dicarbonsäure(1,2)*** $\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ \vdots \quad \ddot{} \\ CH_2.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Dimethylester entsteht bei 2-stdg. Kochen von 2 g 1,2-Dibromcyclobutandicarbonsäure(1,2)-Dimethylester mit 4 g KJ und 20 ccm absolutem Alkohol (Perkin, *Soc.* **65**, 974). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt gegen 178° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_6H_5O_4$. Glänzende Nadeln. — $Ag_2.C_6H_4O_4$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4O_4(CH_3)_2$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 44° bis 46° (Perkin). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Anhydrid $C_6H_4O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 200° (Perkin, *Soc.* **65**, 977). — Harz. Beim Kochen mit Wasser entsteht nicht wieder die Cyclobutendicarbonsäure, sondern eine isomere Säure, die äusserst leicht löslich ist in Wasser und Aether.

5) ***s-Methyltrimethenyldicarbonsäure, 1-Methylcyclopropen(2)-Dicarbonsäure(2,3)*** $CH_3.CH<\begin{matrix} C.CO_2H \\ \ddot{} \\ C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 20 g Bromisodehydracetsäureäthylester mit 40 g KOH und 100 g Wasser (Feist, *B.* **26**, 759) $C_8H_6BrO_4.C_2H_5 + 3H_2O = C_6H_6O_4 + C_2H_5.OH + CH_3.CO_2H + HBr$. Man giesst in 8 ccm Vitriolöl + 8 ccm Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 200°. Sublimirt in Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit: Miolati, *B.* **26**, 760. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2, Ligroïn und kaltem Benzol, leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton. Nimmt direct 1 Mol.-Gew. Brom auf. Bromwasser erzeugt in der Kälte Oxalbrombuttersäure $C_6H_7BrO_5$ und deren Anhydrid. — $Ca.C_6H_4O_4 + 3H_2O$. Monokline Krystalle. — $Ba.C_6H_4O_4$. Krusten.

6) ***a-Methyltrimethenyldicarbonsäure, 1-Methylcyclopropen(1)-Dicarbonsäure(2,3)*** $CH_3.C\leqslant\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \vdots \\ C{-}{-}CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von Dibrom-Methyltrimethylendicarbonsäure $C_6H_6Br_2O_4$ (S. 330) mit Natriumamalgam (Feist, *B.* **26**, 762). — Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr wenig in $CHCl_3$. — $Ca.C_6H_4O_4 + 3H_2O$. Krusten.

4. *Säuren $C_7H_8O_4$ (*S. 732*).

4) ***Piperylendicarbonsäure, Heptadiëndisäure*** $CO_2H.CH:CH.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Das Natriumsalz entsteht neben Trimethylamin, Jodmethyl und Methyltropinsäure bei 1-stdg. Kochen von 10 g i- oder d-Methyltropinsäureester-Jodmethylat (Hptw. Bd. **III**, S. 794), gelöst in 20 g Wasser, mit 4 g NaOH (Willstätter, *B.* **28**, 3287). — Lange, seideglänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 169°. Sehr leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Aceton, äusserst schwer in $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Ligroïn. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0116 (Rothmund, *B.* **28**, 3289). Nimmt direct 4 At. Brom auf. Wird durch Natrium in Alkohol nicht reducirt. Durch Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung entsteht eine Dihydropiperylendicarbonsäure $C_7H_{10}O_4$, in ätzalkalischer Lösung neben wenig einer zweiten Dihydropiperylendicarbonsäure $C_7H_{10}O_4$ (S. 338) normale Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. Jodwasserstoffsäure liefert eine Lactonsäure $C_7H_{10}O_4$ (W., *B.* **31**, 1548). — $Cu_2O.C_7H_6O_4 + 18H_2O$. Grünlich blauer, flockiger Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in heissem. — $Ag_2.C_7H_6O_4$. Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen Prismen.

5) ***Cyclopenten(1)-Dicarbonsäure(1,2)*** $CH_2<\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ \ddot{} \\ CH_2.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Dimethylester entsteht beim Kochen von 1,2-Dibromcyclopentan-1,2-Dicarbonsäureester (dargestellt aus dem rohen Bromid der Säure und $CH_3.OH$) mit überschüssigem KJ und Alkohol (Haworth, Perkin, *Soc.* **65**, 983). Der Diäthylester entsteht bei 15-stdg. Stehen in der Kälte und dann 2-stdg. Kochen von 9,6 g 2,6-Dibrompimelinsäure mit 1,2 g Natrium, gelöst in 16 ccm absolutem Alkohol und 200 ccm absolutem Aether (Willstätter, *B.* **28**, 660). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: gegen 178°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, CS_2 und Ligroïn. Destillirt, rasch erhitzt, unzersetzt. Beim Erhitzen mit festem Kali entsteht Adipinsäure. — $Ag.C_7H_7O_4$ (über H_2SO_4). *B.* Beim Fällen der freien Säure mit $Ag.NO_3$ (W.). Glänzende Prismen und Nadeln. — $Ag_2.C_7H_6O_4$. Niederschlag, erhalten aus dem neutralen Natriumsalz und $AgNO_3$.

Anhydrid $C_7H_6O_3 = C_5H_6(CO)_2.O$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 1 g Cyclopentendicarbonsäure mit 6 g Acetylchlorid (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 662). — Oel.

5. *Säuren $C_8H_{10}O_4$ (*S.* 732—733).

1) ****Ketolactonsäure*** $\begin{matrix} CH_3.C.O.CO \\ CO_2H.C \text{—} CH.C_2H_5 \end{matrix}$ (*S.* 732). Die beim Erwärmen mit Barytwasser entstehende *Säure $C_7H_{12}O_3$ ist α-Aethyl-β-Acetopropionsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ (Hptw. Bd. I, S. 607 u. Spl. I, S. 244). — Das Baryumsalz $Ba(C_8H_9O_4)_2$ krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung mit $5H_2O$ (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1160).

4) ***Homopiperylendicarbonsäure, Oktadiëndisäure*** $CO_2H.CH:CH.(CH_2)_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *B.* Aus dem Jodmethylat des Dimethylgranatensäuredimethylesters $C_{13}H_{24}O_4NJ$ (Spl. zu Bd. I, S. 1226) durch Behandlung mit siedender conc. Natronlauge: $C_{13}H_{24}O_4NJ + 3NaOH = C_8H_8O_4K_2 + N(CH_3)_3 + 2CH_3.OH + H_2O + NaJ$ (PICCININI, *G.* **29** II, 110). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 228° unter Erweichung. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Korksäure. — $Ag_2.C_8H_8O_4$. Unlöslich in siedendem Wasser.

5) ***Mesityloxydoxalsäure, 2-Methyl-Hepten(2)-dion(4,6)-Säure(7).*** a) ***α-Modification*** (wahrscheinlich ***Enolform***) $C_8H_{10}O_4 + H_2O = (CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. der β-Modification, gelöst in Alkohol, und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (CLAISEN, *A.* **291**, 132). — *Darst.* Bei 2-stdg. Stehen (unter Umschütteln) des gepulverten Methylesters (s. d.) (10 g) mit 23 ccm Kalilauge von 30% (CL.). Man fällt durch 1 Mol.-Gew. verdünnter Schwefelsäure. — Nädelchen (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 92—93°. Schmelzp.: 84—86° (wasserfrei). Geht bei 100°, wie auch beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in die β-Modification über. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelblutroth, durch Eisenvitriol dunkelblau gefärbt. Kupferacetat erzeugt bald einen grasgrünen, krystallinischen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht das Anilinderivat $C_{14}H_{15}NO_3$.

Methylester $C_9H_{12}O_4 = C_8H_9O_4.CH_3$. *B.* Aus β-Mesityloxydoxalsäure-Methylester, gelöst in Holzgeist und Natriummethylatlösung (CLAISEN, *A.* **291**, 129). — *Darst.* Siehe den β-Methylester. — Flache Prismen (aus heissem Holzgeist). Schmelzp.: 83—84°. Molekularrefraction: BRÜHL, *A.* **291**, 140. Geht bei der Destillation im Vacuum fast völlig in den β-Ester über. — Ammoniumsalz: Schmelzp.: 78—80°.

Aethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von β-Mesityloxydoxalsäureäthylester (CLAISEN, *A.* **291**, 126). Beim Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in die Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Ester in Alkohol (CL.). Man löst das Product nach einiger Zeit unter Kühlung in Wasser und versetzt mit Essigsäure. Zur Reinigung wird das Kupfersalz dargestellt. — Nadeln. Schmelzp.: 21—22°. Molekularrefraction: BRÜHL. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenvitriol blauviolett bis blau gefärbt. Geht bei längerem Erhitzen auf 100° in den β-Ester über. Ziemlich leicht löslich in Soda. Wird durch Kupferacetat gefällt (Unterschied vom β-Ester). — $NH_4.C_{10}H_{13}O_4$. Krystalle, erhalten durch Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung des Esters. Schmelzp.: 95°. — $Fe(C_{10}H_{13}O_4)_3$. Braunrothe bis bordeauxrothe flimmernde Täfelchen. Schmelzp.: 140—141°. Mässig löslich in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure vorübergehend dunkelblutroth gefärbt. — $Cu(C_{10}H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Grasgrüner, krystallinischer Niederschlag. Seideglänzende Nädelchen (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung).

b) ***β-Modification*** (wahrscheinlich ***Ketoform***) $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) eines Gemisches von 98 g Mesityloxyd und 146 g Oxaläther zu 23 g, mit 700 ccm Aether übergossenen Natriumdraht (CLAISEN, *A.* **291**, 119). Man schüttelt nach einigen Stunden mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vacuum. Man schüttelt je 10 g des abgepressten Esters unter Kühlung mit 15 ccm Kalilauge von 30%, fällt die Säure aus der filtrirten Lösung durch 1 Mol.-Gew. verdünnte Schwefelsäure und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. — Aus der α-Modification, beim Erhitzen auf 100°, wie auch beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser (CL., *A.* **291**, 133). — Glasglänzende, kurze Prismen und Täfelchen. Schmelzp.: 166—167° (unter Aufschäumen). Spaltet bei der Destillation Mesityloxyd ab. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Die alkoholische Lösung wird weder durch $FeCl_3$, noch durch Eisenvitriol gefärbt. Liefert mit Anilin keine Anilinosäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Oxalsäure und Mesityloxyd.

Methylester $C_9H_{12}O_4 = C_8H_9O_4.CH_3$. *B.* Aus 23 g Natrium, 400 ccm Aether, 98 g Mesityloxyd und 118 g Methyloxalat, gelöst in Aether, wie der Aethylester (CLAISEN, *A.*

291, 121). Man destillirt das Product und entfernt den α-Methylester durch Auflösen des Destillats in Aether und Ausschütteln mit Sodalösung. — Grosse, dicke Platten und kurze Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Kp_{13}: 140—150°. Molekularrefraction: Brühl.

Aethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (Claisen, *A.* **291**, 120). Bei längerem Erhitzen des α-Esters auf 100° (Cl.). — Täfelchen und kurze Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°. Kp: 260—263°. Kp_{40}: 165°. Kp_{11}: 143° (dabei stets theilweise in den α-Ester übergehend). Molekularrefraction: Brühl. Unlöslich in verdünnter Sodalösung bei kurzem Schütteln. Wird weder durch $FeCl_3$, noch durch Eisenvitriol gefärbt. Die ätherische Lösung wird durch NH_3 nicht gefällt. Wird bei längerem Kochen mit Eisessig und festem Natriumacetat dunkelviolett gefärbt.

6) ***Methylhydroresorcylsäure, 1-Methylcyclohexen(4)-on(3)-ol(5)-Carbonsäure(2)*** $\begin{matrix} CO_2H.CH.CO.CH \\ CH_3.CH.CH_2.C(OH) \end{matrix}$. Aethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Durch Condensation von Acetessigester und Crotonsäureäthylester mittels $NaO.C_2H_5$ (v. Schilling, Vorländer, *A.* **308**, 195). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 89—90°. K: 0,0037.

7) ***Tetrahydrophtalsäuren*** $C_8H_{10}O_4$ *siehe Bd. II, S. 1732, 1733 und 1833 und Spl. dazu.*

6. *Säuren $C_9H_{12}O_4$ (*S. 733*).

1) ****Diallylmalonsäure, 4,4-Dimethylsäure-Heptadiën(1,6)*** $(CH_2:CH.CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 733*). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 451.

3) ***Dimethylhydroresorcylsäure, 1,1-Dimethylcyclohexen(4)-on(3)-ol(5)-Carbonsäure(2)*** $\begin{matrix} CO_2H.C.CO.CH \\ (CH_3)_2C.CH_2.C(OH) \end{matrix}$. Methylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_9H_{11}O_4.CH_3$. *B.* Das Na-Salz entsteht aus Mesityloxyd und Malonsäuredimethylester in methylalkoholischer Lösung (Vorländer, *A.* **294**, 300). — Nadeln. Schmelzp.: 102°. K: 0,0048 (v. Schilling, V., *A.* **308**, 196). Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violettbraun gefärbt.

Aethylester $C_{11}H_{16}O_4 = C_9H_{11}O_4.C_2H_5$. Erstarrt bei mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum zu Krystallen. Schmelzp.: 75° (V.).

7. *Säuren $C_{10}H_{14}O_4$ (*S. 733*).

2) ***Methylhexenonbrenztraubensäure, 2-Methyl-Nonen(2)-dion(6,8)-Säure(9)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Das durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Na-Aethylat auf 1 Mol.-Gew. Methylheptenon und 1 Mol.-Gew. Oxalester entstehende Na-Salz wird mit HCl zersetzt (Léser, *C. r.* **128**, 108). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 49—50° (L., *Bl.* [3] **21**, 515). Schwer löslich in kaltem CS_2. Beim Erhitzen auf 90—100° entsteht Methyloctenonal. — $Ag.C_{10}H_{13}O_4$.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Eine Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 20 Thln. absoluten Alkohols wird mit 1 Mol.-Gew. Methylheptenon und 1 Mol.-Gew. Oxalester unter Abkühlen versetzt und zwei Tage stehen gelassen (Léser, *C. r.* **127**, 764). — Kp_{16}: 164—165°. — Kupferverbindung $(C_{12}H_{17}O_4)_2Cu$. Krystallinischer Niederschlag.

7a. Säuren $C_{15}H_{24}O_4$.

1) ***Diisovaleralglutarsäure, 2,10-Dimethyl-5,7-Dimethylsäure-Undekadiën(4,7)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.C(CO_2H):CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht neben Isovaleralglutarsäureäthylester (s. S. 345) aus 1 Mol.-Gew. Glutarsäureester, 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 2 Mol.-Gew. Natriumäthyat (Fittig, Bronnert, *A.* **282**, 357). — Nadeln (aus Alkohol von 70%). Glasglänzende, monokline (*A.* **282**, 358) Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 220°. Zersetzt sich gegen 240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Aether, in warmem Ligroïn, CS_2, Benzol und warmem $CHCl_3$, kaum in kaltem $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen; liefert mit HBr (+ Eisessig) ein Dihydrobromid $C_{15}H_{26}O_4Br_2$. Mit Brom + CS_2 entstehen ein Dibromid $C_{15}H_{24}O_4Br_2$ und ein Tetrabromid $C_{15}H_{24}O_4Br_4$. — $Ca.C_{15}H_{22}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. — $Ba.C_{15}H_{22}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_{15}H_{22}O_4$. Niederschlag.

2) *Säure* $C_{15}H_{24}O_4$. *B.* Entsteht in kleiner Menge (neben viel Citrylidenmalonsäure) beim Erhitzen von Lemongrasöl mit Malonsäure und Pyridin (Verley, *Bl.* [3] **21**, 417). — Schmelzp.: 122°. Löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Aether, unlöslich in Petroleumäther.

8a. Allo-Camphothetinsäure $C_{18}H_{30}O_4$. **Diäthylester** $C_{22}H_{38}O_4 = C_{18}H_{28}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Allo-Campholytsäureester bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Allo-Camphersäuremonoäthylesters (S. 342, Z. 1 v. o.) (Walker, Henderson, *Soc.* **67**, 344). Man trennt die Ester durch Fractioniren im Vacuum. — Grosse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Wird von alkoholischem Kali oder conc. Salzsäure nicht verseift.

9. *Fellinsäure $C_{23}H_{40}O_4$ (*S. 733*). *V.* {Findet sich neben Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ in der Galle des Menschen (Schotten, *H.* **10**, 187; **11**, 268;} Lassar-Cohn, *H.* **19**, 593).

E. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ (*S. 734—735*).

(Vor I.) Säuren $C_7H_6O_4$.

Säure $C_7H_4O_4Cl_2 = C_5Cl_2(CH_3)O_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben der indifferenten Verbindung $C_{12}H_6Cl_6O_2$ aus Methylpentachlordiketo-R-Hexenhydrat (Spl. zu Bd. I, S. 1024) bei der Behandlung mit Soda (Bergmann, Francke, *A.* **296**, 178). — Feine, kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Aether und Eisessig, sehr wenig in Benzol und Benzin. Sodalösung, schneller Barytwasser, spalten CO_2 ab und geben eine neue Säure. — $Ba(C_7H_3O_4Cl_2)_2$. Kleine Nadeln aus Wasser.

Methylester $C_8H_6O_4Cl_2 = C_7H_3Cl_2O_4.CH_3$. Schmelzp.: 94,5°.

(Vor I.) Säuren $C_8H_8O_4$.

1\) ***Säure*** $C_8H_7O_4Cl = C_5Cl(CH_3)_2O_2.CO_2H$. Aus 1,3-Dimethyl-4,5-Diketotetrachlor-R-Hexen (Spl. zu Bd. I, S. 1024) als Nebenproduct bei der Einwirkung von Sodalösung (Francke, *A.* **296**, 215). — Feine, weisse Nädelchen aus Eisessig oder Wasser. Schmelzpunkt: 185°. — Ammoniumsalz, weisse Blättchen aus Alkohol. — $Ag.C_8H_6O_4Cl$. Weisses Krystallpulver.

Methylester $C_9H_9O_4Cl = C_8H_6ClO_4.CH_3$. Kleine, weisse Krystalle aus Benzin. Schmelzp.: 81,5°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Methylalkohol, schwer in Benzin (Francke).

2\) ***Dihydrophtalsäuren*** *s. Bd. II, S. 1758—1761.*

1. *Dehydrodiacetyllävulinsäure $C_9H_{10}O_4$ (*S. 734*). {Liefert beim Erhitzen mit NH_3 auf 100°} 2,5-Dimethyl-4-Acetylpyrrol $C_8H_{11}NO$ {(Magnanini, Scheidt, *G.* **22** I, 446)}.

2. *Säuren $C_{10}H_{12}O_4$ (*S. 734*).

2\) ***Cantharsäure*** s. Hptw. Bd. **III**, S. 624 u. Spl. dazu.

3. *Campheroxalsäure $C_{12}H_{16}O_4 = C_8H_{14}<^{CH.CO.CO_2H}_{CO}$ (*S. 734*). *Darst.* Das Reactionsproduct aus Campher, Oxalester (in Ligroïn-Lösung, vgl. Bishop, Tingle, *Am.* **19**, 393) und Natrium wird direct mit verdünnter Natronlauge gekocht und die filtrirte wässerige Lösung angesäuert (B., T., *Am.* **21**, 247). — Hexagonale Krystalle (aus Ligroïn). Unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser. Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat sofort. Giebt mit Hydroxylamin eine Additionsverbindung (s. S. 352) (B., T., *Am.* **19**, 406). Giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid drei Verbindungen, nämlich ein Acetylderivat (Schmelzp.: 133,5—134,5°), eine Verbindung $C_{23}H_{30}O_4$ (Schmelzp.: 190°), die auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht, und eine Verbindung $C_{23}H_{28}O_4$ (Schmelzp.: 242°) (s. S. 352). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohre entsteht ein Additionsproduct mit $2H_2O.(C_{12}H_{20}O_6)$ (s. u.) (T., *Am.* **20**, 318 ff.; **21**, 242). Einwirkung von Anilin: B., T., *Am.* **21**, 238.

Verbindung $C_{12}H_{20}O_6$ (= Campheroxalsäure + $2H_2O$). *B.* Man erhitzt Campheroxalsäure 8 Stunden mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohre auf 135° (Tingle, *Am.* **20**, 329). — Warzen farbloser Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser, Ligroïn, verdünnter Salzsäure, leicht in Alkalien.

Methylester der Campheroxalsäure, Methylcampheroxalat $C_{13}H_{18}O_4 = C_{12}H_{15}O_4.CH_3$. Lange Nadeln aus Ligroïn. Orthorhombisch. Schmelzp.: 74,5—75° (Tingle, *Am.* **20**, 334).

***Aethylester** $C_{14}H_{20}O_4 = C_{12}H_{15}O_4.C_2H_5$ (*S. 734*). *Darst. des reinen Esters*: Man kocht Campheroxalsäure (22,4 g) 6 Stunden mit 120 ccm absolutem Alkohol, welcher 5 g HCl gelöst enthält (T., *Am.* **20**, 331) oder 11—12 Stunden mit 150 ccm 90%igem Alkohol und 10 ccm conc. Schwefelsäure (B., T., *Am.* **21**, 255). — Aggregate von langen Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 40,5°. Giebt in ätherischer Lösung mit trockenem NH_3 einen Niederschlag vom Schmelzp.: 225°, in wässeriger alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat eine Verbindung vom Schmelzp.: 120—121°; mit Phenylhydrazin entsteht ein Monophenylhydrazon. Giebt kein Kupfersalz. Wird sehr leicht zu Campheroxalsäure verseift (B., T., *Am.* **19**, 393).

Isoamylester $C_{17}H_{26}O_4 = C_{12}H_{15}O_4.C_5H_{11}$. *B.* Durch Kochen von Campher, Isoamyloxalat und Natriumdraht in Ligroïnlösung (Tingle, *Am.* **20**, 337). — Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Triklin. Schmelzp.: 98,5—99,5°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, schwer in Chloroform und Aether.

Acetylcampheroxalsäure $C_{14}H_{18}O_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(OCOCH_3)CO_2H\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Campheroxalsäure mit Essigsäureanhydrid neben anderen Verbindungen (Tingle, *Am.* **20**, 324). — Farblose Nadeln aus Chloroform-Ligroïnmischung. Schmelzpunkt: 133,5—134,5°. Leicht löslich in Sodalösung, Aether, Benzol, Eisessig, schwer in Wasser.

Verbindung $C_{23}H_{28}O_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO & & CO & & CO\\ \vdots & \diagup & & \diagdown & \vdots\\ C{=}C & -O- & & & C{=}C\end{matrix}>C_8H_{14}$? *B.* Beim Kochen von Campheroxalsäure mit Essigsäureanhydrid neben Acetylcampheroxalsäure und der Verbindung $C_{22}H_{30}O_4$ (B., T., *Am.* **21**, 254). — Farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzpunkt: 242°.

Verbindung $C_{22}H_{30}O_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO & & O & & CO\\ \vdots & \diagup & & \diagdown & \vdots\\ CH.C & & — & & C.CH\\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & O & & \end{matrix}>C_8H_{14}$? *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Campheroxalsäure (Bishop, Tingle, *Am.* **21**, 252). — Farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 190—191°. Indifferent gegen Brom und Hydroxylamin.

Hydroxylaminverbindung der Campheroxalsäure $C_{12}H_{19}O_5N = C_8H_4<\begin{matrix}CH.C(OH)(NHOH).CO_2H\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$. *B.* Aus der Säure und Hydroxylamin in Gegenwart von $NaHCO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur (B., T., *Am.* **19**, 408). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 146,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. Entwickelt aus Carbonaten CO_2. Die Lösung in Alkalien giebt beim Kochen keine alkalischen Dämpfe. Giebt Camphylisoxazol (s. u.) bei Erwärmung der Lösung in Eisessig mit Essigsäureanhydrid.

Camphylisoxazol $C_{11}H_{15}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}C — CH\\ \vdots \quad \vdots\\ C.O.N\end{matrix}$. *B.* Aus der Hydroxylaminverbindung der Campheroxalsäure (s. o.) beim Erwärmen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (Bishop, Tingle, *Am.* **19**, 409). — Farblose, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Sublimirt von 70° an. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in warmer Natronlauge und wird beim Abkühlen unverändert abgeschieden.

Bromcampheroxalsäure $C_{12}H_{15}O_4Br$. *B.* Durch Einwirkung von Bromdampf auf Campheroxalsäure (Tingle, *Am.* **20**, 326). — Harte, krystallinische Warzen. Schmelzp.: 130°. Konnte nicht frei von Oxalsäure erhalten werden. Giebt bei der Reduction Campheroxalsäure (?). — Kupfersalz. Hellblau. Schmelzp.: 65°. — Silbersalz. Farblos, zersetzlich.

3a. Citrylidenmalonsäure, 5,9-Dimethyl-2-Methylsäure-Dekatriën(2,4,8)-Säure(1) $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* 152 g Citral, 79 g Pyridin und 104 g Malonsäure werden 6 Stunden lang im Autoclaven auf 110° erhitzt (daneben entsteht Citrylidenessigsäure) (Verley, *Bl.* [3] **21**, 415). — Krystalle. Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Alkohol und Petroleumäther, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird CO_2 abgespalten unter Bildung von Citrylidenessigsäure (S. 218).

Diäthylester $C_{17}H_{26}O_4 = C_{13}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Malonsäureester und 1 Mol.-Gew. Citral bei Gegenwart von Aethylamin (Knoevenagel, D.R.P. 94 132, *C.* **1898** I, 228). — Kp: 203° bei 15 mm.

3b. Säuren $C_{20}H_{32}O_4$.

1) *α-Dicamphandisäure* $CO_2H.C_9H_{15}.C_9H_{15}.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium (und dann von Wasser) auf Bromcampher (ODDO, *G.* **27** I, 193). — Beim Kochen des Anhydrids mit Natronlauge entsteht ein Salz der Säure. Säuren scheiden daraus sofort das Anhydrid ab. — $Ag_2.C_{20}H_{30}O_4$. Gelatinöser Niederschlag. Bei 100° entweicht daraus Anhydrid.

Anhydrid $C_{20}H_{30}O_3$. Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144°. Für eine Lösung von 1,1% in Alkohol bei 14° ist $[\alpha]_D$: — 142°.

2) *β-Dicamphandisäure* $CO_2H.C_9H_{15}.C_9H_{15}.CO_2H$. a) *trans-Säure. B.* Entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von Wasser auf das Reactionsproduct aus Bromcampher und Natrium (ODDO, *G.* **27** I, 188). — Monokline (LA VALLE, *G.* **27** I, 188) Krystalle. Schmelzp.: 265—266°. Sehr wenig löslich in Benzol. Für eine Lösung von 2,25% in Alkohol ist bei 18,5° $[\alpha]_D$: 90,6°. Wird, in Natronlauge gelöst, durch Essigsäure-Anhydrid nicht verändert. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 125° entsteht das Anhydrid der β-cis-Dicamphandisäure. — $K.C_{20}H_{31}O_4 + C_{20}H_{32}O_4$. Nadeln (aus Weingeist). Schwer löslich selbst in siedendem Wasser. — $Ag_2.C_{20}H_{30}O_4$. Niederschlag.

b) *cis-Säure. B.* Siehe das Anhydrid (ODDO, *G.* **27** I, 191). Man löst das Anhydrid (s. u.) in warmer, alkoholhaltiger Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl. — Glänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 178—180°. Schwer löslich in Ligroïn. Beim Versetzen der Lösung in Alkali mit Essigsäureanhydrid fällt das Anhydrid $C_{20}H_{30}O_3$ aus.

Anhydrid $C_{20}H_{30}O_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 125° von β-trans-Dicamphandisäure mit Acetylchlorid (ODDO, *G.* **27** I, 191). Aus β-cis-Dicamphandisäure und Acetylchlorid (O.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 162°.

3c. Säure $C_{23}H_{38}O_4$.

Identisch (?) mit Fellinsäure (Hptw. Bd. I, S. 733). *V.* In der Galle des Menschen (COHN, *B.* **27**, 1341). — Mikroskopische Prismen (aus Aceton + Ligroïn). Schmelzp.: 169°.

4. *Säuren $C_{24}H_{40}O_4$ (*S. 734—735*).

1) **Desoxycholsäure, Choleïnsäure* (*S. 734 u. 735*). *Die im Hptw. Bd. I, S. 735 unter Nr. 5 aufgeführte Choleïnsäure hat die Zusammensetzung* $C_{24}H_{40}O_4 + 1^1/_2 H_2O$ *und ist mit der Desoxycholsäure identisch (vgl. Lassar-Cohn, B.* **26**, *147). V.* {(MYLIUS, *B.* **19**, 375;} vgl. VAHLEN, *H.* **23**, 99). In Menschengalle (LASSAR-COHN, *B.* **27**, 1346; *H.* **19**, 573). — Kaltes Aceton löst 2,15% (L.-C., *H.* **17**, 608). Drehungsvermögen: V., *H.* **21**, 270. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure entsteht Dehydrocholeïnsäure $C_{24}H_{36}O_4$ (Hptw. Bd. II, S. 1872).

5. *Choleïnsäure (*S. 735*).

Siehe oben Desoxycholsäure.

XII. *Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff (*S. 736—783*).

A. *Säuren $C_nH_{2n}O_5$ (*S. 736—738*).

1. *Säure $C_2H_4O_5$ (*S. 736—737*).

Trioxyessigsäure, Aethantriolsäure* $(OH)_3C.CO_2H$ (*S. 736—737*). Die Ester (Halborthooxalester) liefern mit wässerigem Ammoniak Oxamid; mit alkoholischem Ammoniak bei 100° Halborthooxaminsäureester, mit Anilin Diphenylamidinoxalsäureanilid (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306, 16).

*Dimethyldiäthyloxaläther $C_8H_{16}O_5 = (C_2H_5O)_2C(OCH_3).CO_2.CH_3$ (*S. 737*). *B.* Aus Dichloroxalsäuremethylester durch NH_3 in ätherisch-äthylalkoholischer Lösung (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 8). — Flüssig. Kp_{12}: 89°.

4. *Säuren $C_{18}H_{36}O_5$ (*S. 738*).

2) **α-Isotrioxystearinsäure* (*S. 738*). Für die Lösung in Eisessig bei c = 10 ist $[\alpha]_D$: — 6,25° (WALDEN, *B.* **27**, 3475).

B. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ (*S. 738—761*).

β-Oxyalkylbernsteinsäuren $CO_2H.CH_2.C(OH)R.CO_2H$ entstehen bei der Zersetzung von β-Bromalkylbernsteinsäuren mit Soda neben substituirten Acrylsäuren, falls Soda im Ueberschuss vorhanden ist. Die entstehende Menge wächst mit dem Sodaüberschuss (Ssemenow, *Ж.* **31**, 283; *C.* **1899** I, 1205).

Geschwindigkeit der Anhydridbildung der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$: Hjelt, *B.* **25**, 3173.

1. *Tartronsäure, Propanoldisäure $C_3H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O = CO_2H.CH(OH).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 739*). *Darst.* Durch Erhitzung von Dihydroxyweinsäure in wässeriger Lösung (Fenton, *Soc.* **73**, 73). — Lange, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 158—159°. Molekulare Verbrennungswärme der wasserfreien Säure: 165,8 Cal. (Matignon, *A. ch.* [6] **28**, 304). Neutralisationswärme: Gal, Werner, *Bl.* **46**, 803; Massol, *A. ch.* [7] **1**, 206. K: 0,5 (Skinner, *Soc.* **73**, 488).

Aethyläthertartronsäure, Aethoxymalonsäure $C_5H_8O_5 = C_2H_5O.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischem Natron (Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 552). — Prismen aus Petroleumäther. Schmilzt bei 123—125° und zersetzt sich bei 135° unter Abspaltung von CO_2. Leicht löslich in Wasser, Aether, schwer in Benzol, Ligroïn. — $Na_2.C_5H_6O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_5H_6O_5$. Pulveriger Niederschlag. — Ag-Salz. Voluminöser, weisser Niederschlag, der sich rasch unter Dunkelfärbung zersetzt.

Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_2H_5O.CH(COOC_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Aethoxyoxalessigesters auf 180—200° (Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 552). — Kp: 228°. Wird vom Phenylhydrazin in Phenylhydrazinomalonsäurediphenylhydrazid übergeführt; bei der Einwirkung von Anilin entstehen die Dianilide der Aethoxy- und der Anilidomalonsäure. Liefert bei der Einwirkung von CH_3J in Gegenwart von $C_2H_5O.Na$ Methyläthoxymalonester (S. 359).

2. *Säuren $C_4H_6O_5$ (*S. 740—746*).

1) ****Aepfelsäure, Butanoldisäure*** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (*S. 740*). a) ****Gewöhnliche Aepfelsäure, l-Aepfelsäure*** (*S. 740*) $CO_2H.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CH_2.CO_2H$ (Fischer, *B.* **29**, 1378). *B.* Entsteht aus rechtsdrehender Chlor- bezw. Brombernsteinsäure durch Einwirkung von Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium- oder Baryumoxydhydrat, aus linksdrehender Chlor-, bezw. Brombernsteinsäure durch Einwirkung von Wasser, Silberoxyd, Quecksilberoxyd (oder -oxydul), Thalliumoxydulhydrat oder Palladiumoxydulhydrat (Walden, *B.* **29**, 135; **30**, 3148; **32**, 1833, 1853).

Schmelzp.: 100°. D: 1,595. Für die Lösung in Aceton ist, bei c: 13,3, $[\alpha]_D$: —5,17°. Für die Lösung in Holzgeist ist, bei c: 30, $[\alpha]_D$: —2,78°. Gegenwart von Uranylsalz erhöht die optische Drehung ausserordentlich stark (W., *B.* **30**, 2889). Drehungsvermögen der Aepfelsäure in geschmolzenem Zustand, sowie verschiedenen Lösungsmitteln, Einfluss der Temperatur und des Zusatzes von Borsäure: Nasini, Gennari, *G.* **25** I, 422; W., *B.* **32**, 2849. Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Neutralisationswärme: Massol, *A. ch.* [7] **1**, 208. Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: Degener, *C.* **1897** II, 936. K: 0,040 (Walden, *B.* **29**, 1699). Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

Beim Erhitzen von Aepfelsäure auf 100° tritt Schmelzen und Uebergang in Anhydro-l-Aepfelsäure $C_8H_{10}O_9$ (S. 355) ein. Erhitzt man im Vacuum längere Zeit auf 180° oder kurze Zeit auf 210°, so bleibt neben wenig Fumarsäure hauptsächlich Malid $C_{10}H_8O_8$ (S. 356) zurück; das hierbei entstehende linksdrehende Sublimat enthält neben Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid eine Substanz, welche beim Kochen mit Wasser und Kupfercarbonat das Cu-Salz der l-Aepfelsäure liefert (Walden, *B.* **32**, 2716). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 688. Aepfelsäure liefert mit PCl_5 das Chlorid der rechtsdrehenden Chlorbernsteinsäure. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz (vgl. auch Purdie, Pitkeathly, *Soc.* **75**, 154) entstehen neben den Aepfelsäureestern auch die (stärker optisch activen) Alkoxybernsteinsäureester $R.CO_2.CH(O.R).CH_2.CO_2R$ (Pu., Lander, *Soc.* **73**, 287). — Aepfelsäure wird vom Bacillus lactis aërogenes nach der Gleichung: $3C_4H_6O_5 = 2C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2O$ in Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser zerlegt; nebenbei entsteht etwas Ameisensäure; bakterienfreie Hefe wirkt dagegen auf Aepfelsäure nicht ein (Emmerling, *B.* **32**, 1915).

Farbenreaction mit β-Naphtol in Schwefelsäure: grüngelb, bei vorsichtigem Erhitzen lichtgelb, auf Wasserzusatz hellorange (Pinerua, *Chem. N.* **75**, 61; *C. r.* **124**, 292).

Salze der Aepfelsäure. Darstellung und Krystallform: H. Traube, *Z. Kr.* **31**, 160. — $Li.C_4H_5O_5 + H_2O$. Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Tafeln (Tr.). — $Li.C_4H_5O_5 + 6H_2O$. Monoklin-hemimorph (Tr.). — $Li_2.C_4H_4O_5 + H_2O$. Dicke, rasch verwitternde, rhombische Tafeln (Tr.). — $Na.C_4H_5O_5 + H_2O$. Krusten (Massol). — $Na.C_4H_5O_5 + 2H_2O$. Rhombisch-hemiëdrische Tafeln (Tr.). — $K.C_4H_5O_5 + 3^1/_2 H_2O$. *B.* Durch Wechselzersetzung von Kaliumsulfat und Strontiumbimalat oder durch Eintragen von Kalihydrat in wässerige Aepfelsäurelösung. Rhombisch-hemiëdrische Prismen (Tr.) — $K_2.C_4H_4O_5 + H_2O$. Krystallisirt langsam (Massol). — $Rb.C_4H_5O_5 + 3^1/_2 H_2O$. Rhombisch-hemiëdrisch (Tr.). — $Mg(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Prismen (Tr.). — *$Mg.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monoklin-hemimorphe Krystalle (Tr.). — *$Mg.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Rhombisch-hemiëdrische Prismen (Tr.). — *$Ca.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln (Tr.). — $Sr(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. *B.* Die Hälfte einer Aepfelsäurelösung wird mit Strontiumcarbonat neutralisirt und mit der anderen vereinigt. Rhombisch-hemiëdrische Krystalle (Tr.). — *$Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Tetragonal (Tr., *C.* **1898 II**, 246). — *$Zn.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monoklin-hemimorphe Krystalle (Tr.). — $2TiO_2.C_4H_6O_5 + 6H_2O$. Aus Aepfelsäure und Titanchlorid. Krystallinischer Niederschlag (Berg, *Z. a. Ch.* **15**, 328). — $Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$. Körnig krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (Haber, *M.* **18**, 696). — $2Sb_2O[C_4H_4O_5.NH_4]_4 + Sb_2O(C_4H_5O_5)_4 + 20H_2O$. Grosse Krystalle. Leicht löslich in Wasser (Henderson, Barr, *Soc.* **69**, 1452). — $2Sb_2O[C_4H_4O_5.K]_4 + Sb_2O(C_4H_5O_5)_4 + 7H_2O$. — $(SbO)_3.K_4(C_4H_5O_5)_6 + 3H_2O$. Kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser (Henderson, Prentice, *Soc.* **67**, 1035). — $MoO_2(C_4H_4O_5NH_4)_2$. *B.* MoO_3 wird in die siedende Lösung von Ammoniummalat eingetragen (Henderson, Orr, Whitehead, *Soc.* **75**, 548). Krystallinisches Pulver. — $MoO_2(C_4H_4O_5Na)_2 + 3H_2O$. Kleine prismatische Krystalle (H., O., W.). — $MoO_2.C_4H_3O_5Na + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem MoO_3 auf die siedende Lösung von primärem Natriummalat (H., O., W.). Nadeln. — $MoO_2(C_4H_4O_5K)_2 + 2H_2O$. Flache Prismen (H., O., W.). — $WO_2(C_4H_4O_5NH_4)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser (H., O., W., *Soc.* **75**, 549). — $WO_2(C_4H_4O_5Na)_2$. Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., O., W.). — $WO_2(C_4H_4O_5K)_2$. Lange Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser (H., O., W.). — $Mn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Pyramiden (Tr.). — $Mn.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monoklin-hemimorphe Kryställchen (Tr.). — $Mn.C_4H_4O_5 + 4H_2O$. Rhombisch-hemiëdrische Prismen (Tr.). — $Co(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Kryställchen (Tr.). — $Co.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monoklin-hemimorphe Kryställchen (Tr.). — $Ni(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Tafeln oder Pyramiden (Tr.). — $Cu(C_4H_5O_5)_2 + H_2O$. Monoklin-hemimorphe Tafeln (Tr.). — *$Cu(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische, sich rasch trübende Krystalle (Tr.).

Ester der l-Aepfelsäure.

***Dimethylester** $C_6H_{10}O_5 = C_4H_4O_5(CH_3)_2$ (*S. 743*). *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in eine absolut-alkoholische Lösung der Säure bei — 18° (Frankland, Wharton, *Soc.* **75**, 339). — Kp_{11}: 129°. $D^{20}{}_4$: 1,2301. $[\alpha]_D{}^{20}$: — 6,84° (F., Wh.). Kp_{12}: 122°. $D^{20}{}_4$: 1,2334. $[\alpha]_D$: — 6,883° (Anschütz, Reitter, *Ph. Ch.* **16**, 495). $[\alpha]_D$: — 8,45° (Walden, *B.* **29**, 137). $[\alpha]_D$: — 6,85° (W., *Ph. Ch.* **17**, 249). Für den aus dem Silbersalze bereiteten Ester ist $[\alpha]_D$: — 7,34° (Purdie, Williamson, *Soc.* **69**, 830; vgl. *Soc.* **73**, 287).

***Diäthylester** $C_8H_{14}O_5 = C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 743*). *B.* Siehe den Methylester (Frankland, Wharton, *Soc.* **75**, 338). — Kp_{11}: 129—132°. $D^{20}{}_4$: 1,1340. $[\alpha]_D{}^{20}$: — 10,44° (Fr., Wh.). Kp_{12}: 129,2—129,6°. Kp_{25}: 149° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,1280 (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 248). $[\alpha]_D$: — 10,645° (A., R.). $[\alpha]_D$: — 10,18° (W.). Für den aus dem Silbersalze bereiteten Ester ist $[\alpha]_D$: — 12,42° (P., W.).

***Dipropylester** $C_{10}H_{18}O_5 = C_4H_4O_5(C_3H_7)_2$ (*S. 743*). Kp_{12}: 150°. $D^{20}{}_4$: 1,0736. $D^{20}{}_4$: 1,0745 (Walden). $[\alpha]_D$: — 12,455° (Anschütz, Reitter). $[\alpha]_D$: — 11,62° (W.). Für den aus dem Sibersalze bereiteten Ester (Kp_{10}: 147°. $D^{11}{}_4$: 1,0787) ist $[\alpha]_D$: — 13,70° (P., W.).

Dibutylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_4H_4O_5(C_4H_9)_2$. Kp_{12-13}: 169,4 — 170,4°. $D^{20}{}_4$: 1,0382. $[\alpha]_D$: — 10,722° (A., R.).

Malomalsäure, Anhydro-l-Aepfelsäure $C_8H_{10}O_9 = \begin{matrix} HO_2C.CH(OH).CH_2.CO.O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\dot{} \\ HO_2C.CH_2.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$

bezw. $\begin{matrix} CO_2H.CH_2.CH(OH).CO.O \\ \dot{} \\ CO_2H.CH_2.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von l-Aepfelsäure an der Luft auf 100° oder bei 25 mm Druck auf 160° (Walden, *B.* **32**, 2707). — Weissliche,

zähflüssige Masse. $[\alpha]_D$ in Aceton (c = 5,6): —21,4°, in Wasser (c = 4): —16,3°. In kalter, wässeriger Lösung beständig, wird beim Erhitzen mit Wasser langsam in l-Aepfelsäure zurückverwandelt. Beim Verestern entsteht gewöhnlicher l-Aepfelsäureester und ein Ester $C_{10}H_{12}O_8$ vom Schmelzp. 102°. — Silbersalz $C_5H_7O_3(CO_2Ag)$. Gelblicher Niederschlag.

Malid, Anhydro-l-Aepfelsäure $C_8H_8O_8 = \begin{matrix} O.OC.CH_2 & CH.CO_2H \\ HO_2C.CH.CH_2.CO.O & \end{matrix}$?. *B.* l-Aepfelsäure wird bei 40—60 mm Druck 3 Stunden auf 180° oder kurze Zeit auf 210° erhitzt (W., *B.* **32**, 2713). — Porzellanartige Masse. Leicht löslich in Aceton. $[\alpha]_D$ in Aceton (c = 6): —24,6°, in Wasser (c = 5): —17,5°. Wird beim Erhitzen mit Kalilauge in l-Aepfelsäure zurückverwandelt.

Malid-Dimethylester $C_{10}H_{12}O_8 = \begin{matrix} O.OC.CH_2 & CH.CO.O.CH_3 \\ CH_3.O.OC.CH.CH_2.CO.O & \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Malids $C_8H_8O_8$ und Jodmethyl. Entsteht auch neben l-Aepfelsäureester, wenn man die Malomalsäure $C_8H_{10}O_9$ mit Holzgeist und HCl-Gas behandelt (W., *B.* **32**, 2708). — Krystalle. Schmelzp: 101—102°. Identisch mit der Verbindung von Aberson, s. S. 357,?.

l-Alkylätheräpfelsäuren $CO_2H.CH(OR).CH_2.CO_2H$ s. S. 357—358.

***Acetyläpfelsäure** $C_6H_8O_6 = C_2H_3O_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 743*).

***Dimethylester** $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2CH_3)_2$ (*S. 743*). Kp_{12}: 131,8—132° (Anschütz, Reitter, *Ph. Ch.* **16**, 495). Kp_{35}: 157° (i. D.) (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 256). D^{20}_4: 1,1975 (W.). $[\alpha]_D$: —27,45° (W., *B.* **29**, 136). $[\alpha]_D$: —22,684° (A., R.).

***Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 743*). Kp_{12}: 141,2—141,4° (Anschütz, Reitter). Kp_{10}: 145° (i. D.) (Walden). D^{20}_4: 1,1169 (A., R.). D^{20}_4: 1,1168 (W.). $[\alpha]_D$: —22,52° (W., *Ph. Ch.* **17**, 252; P., W., *Soc.* **69**, 830). $[\alpha]_D$: —22,601° (A., R.).

***Dipropylester** $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_3H_7)_2$ (*S. 743*). Kp_{12}: 158,6—159,2° (Anschütz, Reitter). Kp_{16}: 162—163° (i. D.) (Walden). D^{20}_4: 1,0729 (A., R.). D^{20}_4: 1,0724. $[\alpha]_D$: —22,85° (W., *Ph. Ch.* **17**, 252). $[\alpha]_D$: —22,675° (A., R.).

Dibutylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_6H_6O_6(C_4H_9)_2$. Kp_{12}: 177,4—178,2°. D^{20}_4: 1,0430. $[\alpha]_D$: —19,925° (Anschütz, Reitter).

Butteräpfelsäure-Diäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_4H_7O_2.C_4H_3O_4(C_2H_5)_2$. Kp_{14}: 152—153°. D^{11}_4: 1,0792. $[\alpha]_D$: —22,70 (Purdie, Williamson, *Soc.* **69**, 825).

Halogenderivate der Aepfelsäure s. S. 359.

b) ***d-Aepfelsäure.*** *B.* Aus d-Weinsäure durch Reduction mit HJ (Bremer, *B.* **8**, 1594). Durch Spaltung der inactiven Aepfelsäure mittels Cinchonin (Br., *B.* **13**, 351). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf d-Asparagin (Piutti, *B.* **19**, 1693). Durch Kochen mit Aetzbaryt aus d-Aminobernsteinsäure (Walden, Lutz, *B.* **30**, 2797). Wird aus linksdrehender Chlorbernsteinsäure durch Einwirkung von Alkalien, aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd erhalten (W., *B.* **30**, 3149; **32**, 1833, 1855). — *Darst.* Man versetzt die mit K_2CO_3 neutralisirte Lösung von 18 g rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure in 150 ccm Wasser mit der Lösung von 30 g $AgNO_3$ und kocht 6 Stunden lang (W., *B.* **29**, 136). — Für die Lösung in Aceton ist, bei c = 16, $[\alpha]_D$: +5,2°. Für die Lösung in Holzgeist ist, bei c = 30, $[\alpha]_D$: +2,92°. Liefert mit PCl_5 l-Chlorbernsteinsäure.

d-Alkylätheräpfelsäuren $CO_2H.CH(OR).CH_2.CO_2H$ s. S. 357—358.

c) ***Crassulaceenäpfelsäure.*** *V.* In Crassulaceen-Arten. — *Darst.* Man kocht Crassulaceen (Echeveria secunda glauca oder Sedum purpurescens) mehrmals mit Wasser aus, concentrirt den filtrirten Extract und fällt ihn mit Bleiessig; das Pb-Salz wird mit H_2S zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup eingedampft und der Syrup mit absolutem Alkohol gekocht, wobei sich die Säure löst und eine pectinartige Substanz zurückbleibt. Der nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Kalkmilch versetzt, wobei etwas oxalsaures Ca ausfällt, dann das Ca-Salz durch Alkohol gefällt, in das Pb-Salz übergeführt und letzteres durch H_2S zerlegt (Aberson, *B.* **31**, 1434). — Farbloser Syrup, der — bei 110° getrocknet — die Zusammensetzung des Anhydrids $C_8H_8O_8$ (Malid) zeigt; bei der trockenen Destillation entstehen kleine Mengen Fumarsäure und Maleïnsäure, neben etwas CO_2, CO und Aldehyd; die Hauptmenge der Säure destillirt als Anhydrid über. — Lenkt in verdünnter wässeriger Lösung polarisirtes Licht nach rechts, nach dem Eindampfen der Lösung und Wiederauflösung in Wasser oder Aceton jedoch stark nach links ab. Das K- und Na-Salz drehen ebenfalls nach links. Bei der Reduction mit HJ entsteht Bernsteinsäure. — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. Isotrope reguläre (Schröder v. d. Kolk, Steger) Oktaëder. — Das normale Ca-Salz fällt beim

Kochen amorph aus und löst sich beim Erkalten. — $Ba.C_4H_4O_5$. Nädelchen. — $Pb.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Seideglänzende Blättchen oder Nadeln. — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Amorph.

Dimethylester $C_6H_{10}O_5 = C_4H_4O_5(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die Lösung der Säure in wasserfreiem Methylalkohol (ABERSON). — Gelbes Oel. Kp_{25}: 162°.

Anhydrosäure $C_8H_{10}O_9 = HO_2C.CH(OH).CH_2.CO.O.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$?. *B.* Durch anhaltendes Kochen des Dimethylesters des Malids (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (ABERSON, *B.* **31**, 1444). — $Ag_3.C_8H_7O_9$. Mikroskopische Nädelchen aus Wasser.

Anhydrid (Malid) $C_8H_8O_8 = O\!<\!\begin{matrix}OC.CH_2.CH.CO_2H\\ HO_2C.HC.CH_2.CO\end{matrix}\!>\!O$. *B.* Durch Erhitzen der Crassulaceen-Aepfelsäure auf 110° oder Destillation derselben im Vacuum (ABERSON). — Krystallmasse.

Dimethylester des Malids $C_{10}H_{12}O_8 = O\!<\!\begin{matrix}OC.CH_2.CH.CO_2.CH_3\\ CH_3.O_2C.HC.CH_2.CO\end{matrix}\!>\!O$. *B.* Bei der Destillation des Dimethylesters der Crassulaceen-Aepfelsäure, neben diesem (ABERSON). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Kp_{25}: 210°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reagirt nicht mit Br, Acetyl- oder Benzoyl-Chlorid; geht bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge in die Anhydrosäure $C_8H_{10}O_9$ (s. o.) über.

Diäthylester des Malids $C_{12}H_{16}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Destillation des Diäthylesters der Crassulaceen-Aepfelsäure im Vacuum (A.). — Kp_{30}: 245—250°. Beim Verseifen mit K_2CO_3 oder durch 10-stdg. Kochen mit Wasser entsteht Crassulaceen-Aepfelsäure.

d) ***Inactive Aepfelsäure*** (*S. 744—745 a, b und c*). *B.* Beim Erhitzen von brombernsteinsaurem Kalium mit Wasser, im Rohr, auf 100° (TANATAR, *A.* **273**, 37). — Schmelzp.: 130—131°. D^{20}_4: 1,601. Affinitätsconstante K: 0,040 (WALDEN, *B.* **29**, 1698). — Ammoniumbimalat $C_4H_5O_5.NH_4.H_2O$. Das inactive, monokline Salz geht oberhalb 74° in ein Gemisch der beiden entgegengesetzt drehenden activen Salze über: $2C_4H_5O_5.NH_4.H_2O = \nearrow C_4H_5O_5.NH_4 + \nwarrow C_4H_5O_5.NH_4 + 2H_2O$ (KENRICK, *B.* **30**, 1749); Umwandlung in active Salze ohne hemiëdrische Flächen vgl.: VAN'T HOFF, DAWSON, *B.* **31**, 528.

Diäthylester $C_8H_{14}O_5 = C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 744*). *Darst.* Durch Reduction von Oxalessigester, gelöst in 5—10 Thln. Aether, mit Aluminiumamalgam (WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* **28**, 1325). — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310.

Methylätheräpfelsäure, Methoxylbernsteinsäure $C_5H_8O_5 = CO_2H.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$. a) ***i-Säure*** (*S. 745*). *B.* Der {Dimethylester entsteht bei 2-tägigem Stehen von 1 Thl. Fumarsäuredimethylester oder Maleïnsäuredimethylester mit $^1/_{25}$ At.-Gew. Natrium und 1 Thl. Holzgeist (PURDIE, *Soc.* **47**, 863, 867; PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 469;} **63**, 218). — Schmelzp.: 108°. Kann durch Krystallisation des sauren Cinchoninsalzes in eine d- und l-Modification gespalten werden. — *$K.C_5H_7O_5$. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,3 Thle. — *$Ca.C_5H_6O_5$ (bei 100°). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,46 Thle.

b) ***d-Säure.*** *B.* Aus der Lösung des sauren Cinchoninsalzes der i-Säure krystallisirt zunächst das Salz der d-Säure (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **63**, 219). Beim Krystallisiren des neutralen oder sauren Strychninsalzes der i-Säure krystallisirt erst l-Salz (PURDIE, BOLAM, *Soc.* **67**, 946; PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 959). — Prismen. Schmelzp.: 88—90°. $[\alpha]_D$: 33,2°. Für die Lösung in Wasser ist, bei c: 16,7, $[\alpha]_D$: + 32,79° und in Essigäther, bei c: 20,5, $[\alpha]_D$: 64,45°. — $NH_4.C_5H_7O_5$. Krystallpulver $[\alpha]_D$: 25,86°. — $(NH_4)_2.C_5H_6O_5$. $[\alpha]_D$: 12,27°. — $K.C_5H_7O_5$. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 14,35 Thle. $[\alpha]_D$: 23,3°. — $K_2.C_5H_6O_5$. $[\alpha]_D$: 9,4°. — $Ca.C_5H_6O_5$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 5,41 Thle. In kaltem Wasser löslicher als in heissem. $[\alpha]_D$: — 10,10°. — $Ba.C_5H_6O_5 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). In Wasser viel löslicher als das Salz der i-Säure. Die conc. wässerige Lösung ist rechtsdrehend, die sehr verdünnte linksdrehend.

Dimethylester $C_7H_{12}O_5 = C_5H_6O_5(CH_3)_2$. Kp_{22}: 119°. D^{12}_4: 1,1498. $[\alpha]_D$: + 52,51° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 970).

c) ***l-Säure.*** *B.* Siehe die d-Säure (PURDIE, MARSHALL). — Schmelzp.: 89°. $[\alpha]_D$: — 32,94°. — $NH_4.C_5H_7O_5$. $[\alpha]_D$: — 25,85°. — $K.C_5H_7O_5$. Hat die gleiche Löslichkeit in Wasser, wie das Salz der d-Säure. $[\alpha]_D$: — 23,54°. — $Ca.C_5H_6O_5$. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 5,6 Thle. Rechtsdrehend.

Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_5H_6O_5(C_2H_5)_2$. Kp_{28}: 136°. D^{18}_4: 1,0705. $[\alpha]_D$: — 50,11° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 971).

Dipropylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_5H_6O_5(C_3H_7)_2$. Kp_{58}: 173—173,5°. D^{15}_4: 1,0419. $[\alpha]_D$: — 45,21° (P., W.).

Dibutylester $C_{13}H_{24}O_5 = C_5H_6O_5(C_4H_9)_2$. Kp_{25}: 172°. D^{15}_4: 1,0149. $[\alpha]_D$: — 41,68° (P., W.).

Aethylätheräpfelsäure, Aethoxylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$. a) ***i-Säure*** (*S.* 745). *Darst.* Man lässt 1 Vol. Fumarsäure-Diäthylester mit 1 Vol. Alkohol und Natriumäthylat (etwas weniger als $^1/_{10}$ At.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Ester) einige Tage stehen, verseift dann mit Kali und bindet die Säure zunächst an Bleioxyd ({PURDIE, *Soc.* **39**, 348; **47**, 865;} P., WALKER, *Soc.* **63**, 229). — Schmelzp.: 86°. — $NH_4.C_6H_9O_5 + {}^1/_2H_2O$. — * $Ca.C_6H_8O_5$. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,63 Thle.

b) ***d-Säure.*** *Darst.* Eine Lösung von 22 g des sauren Ammoniumsalzes der i-Säure in 1 L. Wasser wird mit Penicillium glaucum und Nährsalzen 2 Monate stehen gelassen. Man verdunstet dann die filtrirte und mit NH_3 neutralisirte Lösung. Das auskrystallisirte Salz der d-Säure kocht man mit viel Wasser und Aetzkalk, entfernt den überschüssigen Kalk durch CO_2 und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser ausgezogen (PURDIE, WALKER, *Soc.* **63**, 229). Beim Umkrystallisiren eines Gemisches aus 3 Mol.-Gew. Strychnin und 2 Mol.-Gew. der i-Säure scheidet sich zunächst das neutrale Salz der d-Säure aus (P., WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 961). — Prismen. Schmelzp.: 76—80°. $[\alpha]_D$: +33°. Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: P., W., *Soc.* **67**, 968. — $NH_4.C_6H_9O_5 + H_2O$. Trimetrische (MARSHALL, *Soc.* **67**, 967) Tafeln. $[\alpha]_D$: 29°. — $K.C_6H_9O_5 + H_2O$. Prismen. $[\alpha]_D$: 26,49° (für p: 3,872). — $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 100°). Nädelchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 4,15 Thle. In kaltem Wasser löslicher, als in heissem. — $Ba.C_6H_8O_5$ (bei 160°). Die verdünnte Lösung ist linksdrehend.

Dimethylester $C_8H_{14}O_5 = C_6H_8O_5(CH_3)_2$. Kp_{30}: 121°. $D^{13}{}_4$: 1,1055. $[\alpha]_D$: + 59,86° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 971).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$. Kp_{18}: 124°. $D^{12}{}_4$: 1,0475. $[\alpha]_D$: +55,62° (P., W.).

Dipropylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_6H_8O_5(C_3H_7)_2$. Kp_{11}: 144°. $D^{15}{}_4$: 1,0131. $[\alpha]_D$: +51,31° (P., W.).

c) ***l-Säure.*** *B.* Siehe die d-Säure (P., WILLIAMSON). Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von C_2H_5J, Ag_2O und l-Aepfelsäurediäthylester (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 175). — Gleicht ganz der d-Säure. $[\alpha]_D{}^7$: —31,14° in wässriger Lösung (c = 8,0588) (P., P.). — Das saure Ammoniumsalz ist isomorph mit jenem der d-Säure (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 966).

Dimethylester $C_8H_{14}O_5 = C_6H_8O_5(CH_3)_2$. Kp_{12}: 110°. $D^{12}{}_4$: 1,1080. $[\alpha]_D$: —61° (P., W.).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$. Kp_{10}: 124°. $D^6{}_4$: 1,0501. $[\alpha]_D$: —54,14° (P., P.).

Dipropylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_6H_8O_5(C_3H_7)_2$. Kp_{17}: 147°. $D^7{}_4$: 1,0226. $[\alpha]_D$: —51,20° (P., W.).

Dibutylester $C_{14}H_{26}O_5 = C_6H_8O_5(C_4H_9)_2$. Kp_{13}: 158°. $D^6{}_4$: 1,0045. $[\alpha]_D$: —46,43° (P., W.).

Propylätheräpfelsäure, Propyloxybernsteinsäure $C_7H_{12}O_5 = C_3H_7O.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. a) ***i-Säure.*** *B.* Aus Maleïnsäure- oder Fumarsäure-Propylester und Natriumpropylat (PURDIE, BOLAM, *Soc.* **67**, 949). — Warzen. Schmelzp.: 73—75°. — $Ca.(C_7H_{11}O_5)_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,29 Thle. — $Ba.\bar{A}_2 + x.H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$.

b) ***d-Säure.*** *B.* Beim Krystallisiren des sauren oder neutralen Strychninsalzes scheidet sich erst das Salz der l-Säure aus (PURDIE, BOLAM). — Schmelzp.: 63—66°. — $K.C_7H_{11}O_5$. Für die wässerige Lösung (c = 3,81) ist $[\alpha]_D$: + 32,30°. — $K_2.C_7H_{10}O_5$. Für die wässerige Lösung ist, bei c = 1,83, $[\alpha]_D$: + 18,69°.

c) ***l-Säure.*** *Darst.* Siehe die d-Säure (PURDIE, BOLAM). — Schmelzp.: 67°. Für die Lösung in Wasser ist, bei c = 7,8, $[\alpha]_D$: — 36,40° und für die Lösung in Aceton (c = 2,27) $[\alpha]_D$: — 64,39°. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 3,44 Thle. Für die wässerige Lösung ist, bei c = 3,31, $[\alpha]_D$: —13,55°. — $Ba.C_7H_{10}O_5$ (bei 150°). Für die wässerige Lösung ist, bei c = 1,46, $[\alpha]_D$: — 10,45°.

l-Isopropylätheräpfelsäure, l-Isopropoxybernsteinsäure $C_7H_{12}O_5 = CO_2H.CH(O.C_3H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diisopropylesters (s. u.) mit wässerigem alkoholischem Baryumhydroxyd (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 290). — Krystallinisch, sehr leicht löslich; ohne scharfen Schmelzpunkt. $[\alpha]_D$: — 35,29 bis 36,59°. — Salze. $K.C_7H_{11}O_5$. $[\alpha]_D$: — 31,78° in wässeriger Lösung (c = 1,6992). — $K_2.C_7H_{10}O_5$. $[\alpha]_D$: — 19,02° in wässeriger Lösung (c = 3,9820). — $Ca.C_7H_{10}O_5$. Dünne Tafeln. Schwer löslich in kaltem, noch weniger in heissem Wasser. $[\alpha]_D$: — 19,57° in wässeriger Lösung (c = 1,635). — $Ba.C_7H_{10}O_5$. $[\alpha]_D$: — 7,93 bis 12,16°, bei der Verdünnung zunehmend.

Diisopropylester $C_{13}H_{24}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_3H_7)_2$. *B.* Entsteht neben Isopropylmalat bei Einwirkung von Isopropyljodid auf gewöhnliches Silbermalat (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 288). — Kp_{25}: 148°. $D^{17,5}{}_4$: 0,9762. $[\alpha]_D$: — 58,47°. Wird durch kalte Kalilauge nicht verseift, durch warme Alkalien in Isopropoxybernsteinsäure übergeführt.

Isobutyloxybernsteinsäure $C_8H_{14}O_5$ = $C_4H_9.O.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ s. Purdie, Pitkeathly, *Soc.* **75**, 155.

Chloräpfelsäure $C_4H_5O_5Cl = CO_2H.CHCl.CH(OH).CO_2H$. Dimethylester $C_6H_9O_5Cl$ = $C_4H_3ClO_5(CH_3)_2$. *B.* Aus Weinsäuredimethylester + PCl_5 in $CHCl_3$-Lösung (Walden, *Ж.* **30**, 523; *C.* **1898** II, 918). — Kp_{20}: 128—130°. Bei l = 100 mm $[\alpha]_D$: —2,5°.

Diäthylester $C_8H_{13}O_5Cl$ = $C_4H_3ClO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von 100 g PCl_5 in die Lösung von 50 g Weinsäurediäthylester in 110 g $CHCl_3$ (Walden, *B.* **28**, 1291). Man erwärmt schliesslich auf 100°. — Kp_{11}: 150—155°. D^{20}_4: 1,2530. $[\alpha]_D$: — 10,77° (Walden, *Ж.* **30**, 522; *C.* **1898** II, 917). $[\alpha]_D$ bei verschiedener Temperatur: Guye, Aston, *C. r.* **124**, 196.

Acetylchloräpfelsäurediäthylester $C_{10}H_{15}O_6Cl$ = $C_2H_5.CO_2.CHCl.CH(O.C_2H_3O).CO_2C_2H_5$. *B.* Aus Chloräpfelsäurediäthylester und Acetylchlorid in Chloroformlösung (Walden, *Ж.* **30**, 523; *C.* **1898** II, 918). — Kp_{25-27}: 178—180° (i. D.). D^{20}_4: 1,2062. $[\alpha]_D$: +3,07°.

* **Monobromäpfelsäure** (von Kekulé) (*S. 745*) *dürfte einstweilen aus der Literatur zu streichen sein* (Lossen, Mendthal, *A.* **300**, 3, 31).

l-Bromäpfelsäure $C_4H_5O_5Br = CO_2H.CHBr.CH(OH).CO_2H$. **Diäthylester** $C_8H_{13}O_5Br$ = $C_4H_3BrO_5.(C_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 110 g PBr_5, verdünnt mit 100 g $CHCl_3$, in das Gemisch aus 50 g Weinsäurediäthylester und 50 g $CHCl_3$ (Walden, *B.* **28**, 1292). Man erwärmt schliesslich auf 100°. — Kp_{12-15}: 165—168° (i. D.). D^{20}_4: 1,4330. $[\alpha]_D$: —2,44°.

2) * ***Isoäpfelsäure, Methylpropanoldisäure*** $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$ (*S. 745*). *B.* Beim Kochen von Bromisobernsteinsäure mit Barytwasser (Pusch, *Ar.* **232**, 199). Beim Erhitzen auf 100° von Diacetyldicyanid (Hptw. Bd. I, S. 1473) mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure (Brunner, *M.* **13**, 835): $(CH_3.CO.CN)_2 + 5H_2O = C_4H_6O_5 + CH_3.CO_2H + 2NH_3$. — Durch Verseifen der α-Cyanmilchsäure mit siedender conc. Salzsäure (Pommerehne, *Ar.* **237**, 116). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von conc. Salpetersäure bei 100° nicht verändert. — * $Ba.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Giebt über $CaCl_2$ 1 Mol. H_2O ab, das zweite erst bei 180° (Br.), bei 130° (P.).

* **Aethyläthersäure** $C_6H_{10}O_5 = C_2H_5O.C(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 745*). *B.* {Aus Bromisobernsteinsäure und alkoholischem Kali (Tanatar,} *A.* **273**, 41). — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Milchsäureäthyläthersäure $C_2H_5O.CH(CH_3).CO_2H$. — $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 130°). In heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. — $Ag_2.C_6H_8O_5$.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5O.C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen vom Aethoxymalonsäurediäthylester mit CH_3J in Gegenwart der berechneten Menge Na-Aethylat (Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 533). — Oel. Kp_{16}: ca. 110°.

3) * ***Methyltartronsäure von Böttinger*** *ist hier zu streichen, da sie die Zusammensetzung $C_5H_6O_5$ besitzt* (Pusch, *Ar.* **232**, 210; vgl. auch Pommerehne, *Ar.* **237**, 161). *Vgl. Spl. zu S. 765.*

4) * ***Methylolpropandisäure*** $(OH)CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 746*). * **Aethyläthersäure** $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH(CO_2H).CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 746*). *B.* {Der Ester dieser Säure .... (Tanatar,} *A.* **273**, 44).

6) ***Säure*** $C_4H_6O_4$. *B.* Entsteht neben wenig Fumarsäure bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° von 100 g malonsaurem Silber mit einer 30%igen wässerigen Lösung von 67 g Dibromessigsäure (Tanatar, *A.* **273**, 50). — Undeutliche Krystallmasse. Schmelzp.: 70—80°.

3. * Säuren $C_5H_8O_5$ (*S. 746—750*).

1) * ***α-Oxyglutarsäure, Pentanol(2)-Disäure*** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 746*). *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Eindampfen unter öfterem Zufügen von Wasser, des 1-Aethyldiol(1[1],1[2])-Cyclopropans (S. 93) (2 g) mit 35 ccm Salpetersäure (D: 1,38) und 25 ccm Wasser (Gustavson, *J. pr.* [2] **54**, 101).

2) * ***β-Oxyglutarsäure, Pentanol(3)-Disäure*** $OH.CH(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 746*). *B.* Entsteht neben Glutaconsäure u. s. w. bei 10—15-stdg. Kochen von Dicarboxylglutaconsäureester mit Barytwasser (Guthzeit, Bolam, *J. pr.* [2] **54**, 365). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—82° (G., B.). Schwer löslich in Aether. Liefert bei der Destillation im Vacuum Isocrotonsäure (oder Vinylessigsäure?) (Fichter, Krafft, *C.* **1898** II, 1011; *B.* **32**, 2799). — $Ba.C_5H_6O_5$ (bei 100°). Amorph. — $Zn.\bar{A}$ (bei 100°). — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

4) * ***α-Aethyltartronsäure, 2-Methylsäure-Butanol(2)-Säure(1)*** $C_2H_5.C(OH)(CO_2H)_2 + H_2O$ (*S. 747*). *Darst.* Man lässt 10 g rohes dimolekulares Propionylcyanid mit

5 ccm, bei 0° gesättigter Salzsäure bei 0° stehen, fügt nach einigen Stunden noch 5 ccm rauchende Salzsäure hinzu, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade (BRUNNER, *M.* **14**, 124). Zur Reinigung stellt man das Bleisalz dar. — Trikline (BECKE, *M.* **14**, 125) Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 64—70°. Verliert bei 60° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 115—116° (BR.). — $Ba(C_5H_6O_5) + 2H_2O$. Niederschlag. Mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser). — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser).

6) ****γ-Oxyäthylmalonsäure, 2-Methylsäure-Butanol(4)-Säure(1)*** $HO.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 747*). Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_5H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Na-Malonester und Aethylenoxyd in Alkohol (TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 720). — Na-Salz. Krystallinische Masse aus Alkohol. Sehr hygroskopisch.

7) ****Itamalsäure, 2-Methylsäure-Butanol(1)-Säure(4)*** $HO.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 747*). *Anhydrid, Paraconsäure $C_5H_6O_4 = CO_2H.CH<\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots \\ CH_2.O\end{matrix}$ (*S. 748*). *B.* Durch sehr langes Erwärmen von Aconsäure (Hptw. Bd. I, S. 729 und Spl. dazu) mit Zinkstaub und Eisessig (REITTER, *B.* **31**, 2723).

8) ****Citramalsäure, α-Methyläpfelsäure, 2-Methyl-Butanol(2)-Disäure*** $CO_2H.C(OH)(CH_3).CH_2.CO_2H$. a) ****Racemische Säure*** (*S. 748*). *B.* {. . . . (CARIUS, ...; MORAWSKI, ...)}; PIUTTI, *B.* **31**, 2050. {. . . . (MICHAEL, DEMARCAY, MORRIS)}; vgl. MARCKWALD, AXELROD, *B.* **32**, 713. Bei der Einwirkung von N_2O_3 auf Methylasparaginsäure (PIUTTI, *B.* **31**, 2046). Entsteht neben Methacrylsäure aus der entsprechenden Brombrenzweinsäure durch überschüssige Soda (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 289; *C.* **1899** I, 1205). — Glasglänzende, abgestumpfte Rhomboëder (SCACCHI) aus Essigester. Schmelzp.: 115—117°. Optisch inactiv. Zerfliesst an der Luft. Ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol, Petroleumäther, sonst leicht löslich. Lässt sich mittels der Brucinsalze in die d- und l-Salze spalten (M., A.).

*3-Chlorcitramalsäure, 3-Chlor-2-Methyl-Butanol(2)-Disäure $C_5H_7O_5Cl = CO_2H.CHCl.C(OH,CH_3).CO_2H$ (*S. 749*). *B.* {Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure (GOTTLIEB, *A.* **160**, 101;{ MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 385; {vgl. SWARTS, *J.* **1873**, 582)}.

b) ***d-Säure.*** *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure mittels der Brucinsalze (MARCKWALD, AXELROD, *B.* **32**, 713). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 95°. Sehr zerfliesslich. $[\alpha]_D^{14}$ in wässeriger Lösung $= +34{,}67°$ für $p = 74{,}2$, $= 27{,}50°$ für $p = 26{,}5$, $= 25{,}59°$ für $p = 4{,}04$. Das saure Brucinsalz ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem sehr wenig löslich. Ueber das Drehungsvermögen des Na-Salzes vgl. M., AX.

9) ****β-Methyläpfelsäure, 2-Methyl-Butanol(3)-Disäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH(OH).CO_2H$ (*S. 749*). Monokline (SCACCHI) {Prismen aus Essigester}; an der Luft etwas zerfliesslich (PIUTTI, *B.* **31**, 2049).

4. * Säuren $C_6H_{10}O_5$ (*S. 750—753*).

1) ****α-Methyloxyglutarsäure, 2-Methyl-Pentanol(2)-Disäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.C(OH,CH_3).CO_2H$ (*S. 750*). *B.* Das Anhydrid entsteht durch Kochen von 1,3-Dimethylcyclohexanon(2) (KIPPING, *Soc.* **67**, 352) mit verdünnter Salpetersäure.

5) ****γ-Oxypropylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentanol(4)-Säure(1)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 751*). *B.* Das Anhydrid entsteht bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Thl. 4-Brompropylmalonsäure (S. 294) mit 10—12 Thln. Wasser (MARBURG, *A.* **294**, 122), ferner beim Kochen von Methylvinaconsäure (S. 330) mit Schwefelsäure (1:1) (M., *A.* **294**, 125). — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Schwer löslich in heissem, leicht in kaltem Wasser. Krystallisirt aus übersättigter Lösung mit $2H_2O$.

*Anhydrid $C_6H_8O_4 = CH_3.\overline{CH.CH_2.CH(CO_2H).CO}$ (O-Brücke) (*S. 751*). Erstarrt nicht bei —15° (MARBURG). — $^*Ba(C_6H_7O_4)_2$. Leicht löslich in kaltem; etwas schwerer in warmem Wasser. — $Ag.C_6H_7O_4$. Glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser.

6) ****Methylitamalsäure, 3-Methylsäure-Pentanol(4)-Säure(1)*** $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 751*).

*Anhydrid (Methylparaconsäure) $C_6H_8O_4 = CH_3.\overset{O}{CH}.CH(CO_2H).\overset{CO}{CH_2}$ (*S. 751*). *Darst.* Man trägt, unter Umschütteln und anfangs unter Kühlung, 3 Mol.-Gew. Natrium-

amalgam von 4% in 25 g Acetobernsteinsäure, verdünnt mit dem gleichen Vol. Alkohol und etwas Wasser, ein, unter jeweiligem Zusatz von Wasser und partiellem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 68). Die mit H_2SO_4 neutralisirte und filtrirte Lösung wird eingedampft, vom Na_2SO_4 abgegossen, dann mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether extrahirt.

***Dichlormethylparaconsäure** $C_6H_6O_4Cl_2$ = $CHCl_2.\overset{O}{CH}.CH(CO_2H).\overset{CO}{CH_2}$ (*S.* 752). Liefert durch Erhitzen mit Barytwasser Monochlordiparaconsäure $C_9H_9O_2Cl$ (s. u.) (MYERS, *Soc.* **71**, 614).

Monochlordiparaconsäure $C_9H_9O_2Cl$. *B.* Durch Erhitzung von Dichlormethylparaconsäure mit Barytwasser auf dem Wasserbade $2C_6H_6O_4Cl_2 = C_9H_9O_2Cl + 3HCl + 3CO_2$ (MYERS, *Soc.* **71**, 615). — Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 220° unter Entwickelung von CO_2 und Uebergang in eine tiefrothe Substanz. Löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser, löslich unter CO_2-Entwickelung in Sodalösung. — $Ca.(C_9H_8O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Lange, weisse Nadeln, die an der Luft gelb werden. Verliert 3 Mol. Wasser bei 100°, das vierte bei 130°. — $Ba(C_9H_8O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Verliert 3 Mol. Wasser bei 100°, das vierte bei 140°.

Säure $C_9H_{12}O_2$(?). *B.* Durch Behandlung der Monochlordiparaconsäure in Wasser mit Natriumamalgam (MYERS, *Soc.* **71**, 616). — Schmelzp.: 36—37°. Löslich in Aether und CS_2. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft und wird dadurch unlöslich in Aether und CS_2.

9) ***α-Oxyadipinsäure, Hexanol(2)-Disäure*** $CO_2H.C_3H_6.CH(OH).CO_2H$ (*S.* 752). *B.* Aus α-Bromadipinsäure und Kalilauge (INCE, *Soc.* **67**, 159). — Schmelzp.: 151°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

12) ***α-Oxy-α-Aethylbernsteinsäure, 2-Aethyl-Butanol(2)-Disäure*** $CO_2H.C(OH,C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-α-Aethylbernsteinsäure und überschüssiger Soda (neben Aethylacrylsäure) (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 283; *C.* **1899** I, 1205). — Kurze Prismen aus Aether. Schmelzp.: 131—133°. — $Ca.C_6H_8O_5 + 2H_2O$.

13) ***β-Dimethyläpfelsäure, 2,2-Dimethyl-Butanol(3)-Disäure*** $HO_2C.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen der Lösungen der Glyoxylisobuttersäure bezw. des Lactons der Dioxyacetyldimethylessigsäure (S. 318) in verdünnter, eiskalter Natronlauge (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 860): $OHC.CO.C(CH_3)_2.COONa + NaOH = NaOOC.CH(OH).C(CH_3)_2.COONa$. — Aus asymm. Dimethylbrombernsteinsäure beim Kochen mit Barytwasser (BAEYER, VILLIGER, *B.* **30**, 1957). — Beim Erwärmen ihres Lactons (s. u.) mit Alkalien oder Eindampfen mit Salzsäure (B., V.). — Zu Krusten vereinigte Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 129—131°. Leicht löslich in Wasser; ziemlich leicht in Essigester und Aether; sehr wenig in Benzol und $CHCl_3$. Konnte durch Erhitzen oder durch wasserentziehende Mittel nicht in ihr Lacton verwandelt werden. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein Syrup, der durch Eindampfen mit Wasser in Acetyl-Dimethyläpfelsäure (Krystalle. Schmelzp.: 140°) sich verwandelt. — $Ag_2.C_6H_8O_5$. Nädelchen aus Wasser. Schwer löslich in heissem Wasser.

β-Lacton der Dimethyläpfelsäure $C_6H_8O_4 + H_2O$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C—CH.CO_2H \\ CO.O\end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Ag_2O auf die eisgekühlte wässerige Lösung der asymm. Dimethylbrombernsteinsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **30**, 1955). — Rhombische Tafeln aus Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 54—55°. Giebt im Vacuum bei 45° das Krystallwasser, ohne zu schmelzen, ab, nimmt dasselbe an der Luft aber rasch wieder auf. Schmelzp. des wasserfreien Lactons 45—47°. Zerfliesslich in Aether und Essigester. Sehr leicht löslich in Wasser; sehr wenig in Benzol und Ligroïn. Verhält sich bei der Titration in der Kälte als einbasische, in der Wärme als zweibasische Säure. Beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen spaltet das Lacton keine Kohlensäure ab. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck geht zunächst das Krystallwasser über, dann folgt bei 250—260° eine dickliche Flüssigkeit, die nach Entfernung geringer Mengen flüchtiger Säuren allmählich krystallinisch erstarrt. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet sich sofort, beim Eindampfen mit Salzsäure langsam asymm. Dimethyläpfelsäure.

14) ***ω-Oxypropylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentanol(5)-Säure(1)*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$.

ω-Methoxypropylmalonsäurediäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = (CH_3O).(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von γ-Chlor-α-Methoxypropan mit Malonester und Na-Alkoholat in Alkohol (GRANGER, *B.* **30**, 1059). — Oel. Kp: 254—258°. Riecht obstähnlich.

ω-Aethoxypropylmalonsäurediäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = (C_2H_5O).(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$.

B. Aus Natriummalonsäureester und γ-Brompropyläthyläther (NOYES, *Am.* **19**, 778). — Farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit. Kp: 273°. D^{15}_{15}: 1,016.

15) ***Propyltartronsäure, 2-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(1)*** $C_6H_{10}O_5 + H_2O = CH_3.CH_2.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 1 Thl. des aus Dibutyryldicyanid entstehenden Amids mit 2 Thln. KOH und 10 Thln. absolutem Alkohol (BRUNNER, *M.* **15**, 753). — Monokline (GRABER, *M.* **15**, 754) Tafeln. Schmelzp.: 52° bis 56°. Schmelzp.: 122° (wasserfrei, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wasserfrei auch löslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und α-Oxyvaleriansäure. — $Pb.C_6H_8O_5$. Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Aeusserst schwer löslich in Wasser.

16) ***Isopropyltartronsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Butanol(3)-Säure(4)*** $(CH_3)_2CH.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen auf 100° von bimerem Isobutyrylameisensäureamid mit Salzsäure (D: 1,1) (BRUNNER, *M.* **15**, 766). — Krystallkörner (aus Wasser). Schmelzp.: 149° (unter Gasentwickelung). — $Cu_3(C_6H_7O_5)_2 + H_2O$ (bei 100°). Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). — $Ag_2.C_6H_8O_5$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Wird beim Stehen krystallinisch.

17) ***Oxyäthylisobernsteinsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Butanol(4)-Säure(1)*** $OH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Siehe das Anhydrid (MARBURG, *A.* **294**, 108). — $Ba.C_6H_8O_5 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag. Fällt in der Wärme krystallinisch aus.

Anhydrid, α-Methylbutyrolacton-α-Carbonsäure $C_6H_8O_4 = CH_2.CH_2.C(CH_3).CO_2H$.
O ——CO

B. Der Aethylester entsteht bei 1-stdg. Erhitzen auf 210° von γ-Bromäthylisobernsteinsäurediäthylester (MARBURG, *A.* **294**, 106). Bei mehrstdg. Erhitzen von γ-Chloräthylisobernsteinsäureester auf 265° (M.). Beim Verseifen von γ-Brom- (oder Chlor)-Aethylisobernsteinsäurediäthylester mit 1,5 Mol.-Gew. $Ba(OH)_2$ (M.). — Grosse, monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 98°. Löslich in ca. 2 Thln. kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in kaltem Benzol und in CS_2. Zerfällt bei 140° in CO_2 und α-Methylbutyrolacton. — $Ca(C_6H_7O_4)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4). Sammetglänzende Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 100°. — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. Krystallkrusten. Zersetzt sich bei 100°. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag. Spiesse (aus heissem Wasser).

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{755}: 262—263° (i. D.). D^0_4: 1,1539. D^{19}_4: 1,1366 (MARBURG).

5. *Säuren $C_7H_{12}O_5$ (*S. 753—755*).

1) ****Aethylitamalsäure, 3-Methylsäure-Hexanol(4)-Säure(1)*** $C_2H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 753*).

Aethylester des *Anhydrids, Aethylparaconsäure-Aethylester $C_9H_{14}O_4 = C_2H_5.$
┌ – – –O ——CO

$CH.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2$. *B.* Aethylparaconsäure wird in Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 178). — Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Kp: 278—279°. Giebt mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung Aethylitaconsäure (S. 331).

4) ****Diaterebinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(5)*** $(CH_3)_2C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 753*). *B.* Aus Terpenylsäure (S. 366) mit $KMnO_4$-Lösung (von 5%) (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 933).

O CO

***Anhydrid (Terebinsäure)** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C.CH(CO_2H).CH_2$ (*S. 754*). *B.* Sulfoisopropylbernsteinsäure zerfällt beim Erhitzen im Vacuum auf 160—170° in Terebinsäure, SO_2 und Wasser (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* **26**, 2047). — Durch Oxydation von Methoäthylheptanonolid (S. 312) (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 935, 2622). — Entsteht neben Oxalsäure und Terpenylsäure bei 3—4-stdg., gelindem Sieden von Homoterpenoylameisensäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 778) mit roher conc. Salpetersäure (BAEYER, *B.* **29**, 2789). — Bei 7—8-stdg. Erhitzen auf 100° von cis- oder trans-Caronsäure (S. 335) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (B., *B.* **29**, 2799). — Entsteht neben Isocamphoronsäure u. s. w. bei der Oxydation von α-Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit Chromsäuregemisch, oder von l-Pinonsäure (S. 261) mit $CrO_3 + H_2SO_4$ (TIEMANN, *B.* **29**, 3018, 3026). Bei der Oxydation der öligen Pinonsäure (S. 262) mit verdünnter Salpetersäure oder neben anderen Säuren mit CrO_3 (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1346). — Beim Erhitzen von Dimethylaticonsäure (S. 334) mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 220). — *Darst.* Man versetzt ein mol. Gemenge

von Aceton und Brombernsteinsäureester mit Zinkkupfer (gleiches Gewicht, wie das des Esters), lässt 12 Stunden ruhig, weitere 12 Stunden unter zeitweisem Schütteln bei gleichzeitiger Kühlung stehen, schüttelt dann heftig mit verdünnter Schwefelsäure durch und extrahirt nach 24 Stunden mit Aether; der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wird mit wässeriger Kalilauge verseift. Aus dem durch Zersetzen der K-Salze erhaltenen Säuregemenge wird die Terebinsäure mittels des in siedendem Wasser löslichen Baryum-Salzes gereinigt (Blaise, *C. r.* **126**, 349). Die Lösung von 10 g Isopropylbernsteinsäure in 150 ccm Wasser wird zu 40 g Kaliumbichromat und 55 g Schwefelsäure gegeben und 56 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt (Lawrence, *Soc.* **75**, 531). Durch Oxydation von Methoäthylheptanonolid mit überschüssiger Salpetersäure (M., T.). Man dampft das Product wiederholt mit Wasser ein, krystallisirt den Rückstand schliesslich aus Essigester um. — $D^{24,4}_4$: 0,81548. Brechungsvermögen: Anderlini, *G.* **25** II, 139.

6) ***Isopropyläpfelsäure, Oxypimelinsäure** von Schleicher* (*A.* **267**, 132) (*S.* 755). *Die Säure hat, falls ihr überhaupt die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_5$ zukommt, wahrscheinlich die Constitution* $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$ (Ssemenow, *Ж.* **31**, 286; *C.* **1899** I, 1205).

S. 755, Z. 8 v. u. statt: „$C_7H_5BrO_5$“ lies: „$C_7H_9BrO_5$“.

9) ***Heptanoldisäure, Oxypimelinsäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$(?). *B.* In Form von Salzen durch Aufspaltung der Lactonsäure aus Piperylendicarbonsäure (s. u.) (Willstätter, *B.* **31**, 1553). Nur in den Salzen beständig. Das Natriumsalz giebt mit $CuSO_4$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$, $CdSO_4$ in der Kälte keine, in der Hitze flockige, krystallinische Niederschläge. — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$. Flockiger, lichtbeständiger Niederschlag, etwas löslich in kaltem, ziemlich in heissem Wasser.

Anhydrid, Lactonsäure $C_7H_{10}O_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.COO$?. *B.* Aus Piperylendicarbonsäure (S. 348) durch Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) bei 170—180° (Willstätter, *B.* **31**, 1551). — Büschel glänzender Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 82,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich in heissem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. K: 0,00272 (Rothmund, *B.* **31**, 1552). Lässt sich unzersetzt verflüchtigen; bleibt leicht überschmolzen; wird von Acetylchlorid und von $KMnO_4$ in Sodalösung nicht verändert; wird durch Natron in der Hitze aufgespalten zur Oxypimelinsäure. — Silbersalz, in Wasser leicht löslich.

10) ***α-Oxy-α-Methyl-Adipinsäure, 2-Methyl-Hexanol(2)-Disäure*** $C_7H_{12}O_5 = CH_3.C(OH)(CO_2H).(CH_2)_3.CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des durch Anlagerung von HCN an Acetobuttersäure erhaltenen Oxynitriles mit Salzsäure (Fichter, Langguth, *B.* **30**, 2051). — Nadeldrusen aus Aether-Petroleumäther. Schmelzp.: 92°. Geht beim längeren Erhitzen auf 100° in die sehr hygroskopische und unbeständige Capro-δ-Lacton-δ-Carbonsäure über. Liefert bei der Destillation zu gleichen Theilen γδ- und δε-Hexensäure und eine zweibasische ungesättigte Säure $C_7H_{10}O_4$. — Die Erdalkalisalze sind sehr leicht löslich und amorph; das Ag-Salz ist ein amorpher Niederschlag.

11) ***β-Oxy-β-Methyladipinsäure, 3-Methyl-Hexanol(3)-Disäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.C(OH,CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) und Natronlauge (Semmler, *B.* **25**, 3517). — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$. Niederschlag.

Anhydrid, γ-Valerolacton-γ-Essigsäure $C_7H_{10}O_4 = CO.CH_2.CH_2.C(CH_3).CH_2.CO_2H$ (O). *B.* Durch Oxydation von 3-Methyladipinsäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (Semmler, *B.* **25**, 3516). — Krystallmasse. Schmelzp.: 60—65°. Siedet nicht unzersetzt.

12) ***α-Oxäthyl-Glutarsäure, 3-Methylsäure-Hexanol(2)-Säure(6)*** $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetoglutarsäureester, gelöst in 1 Thl. Alkohol, und 1 At.-Gew. Natrium als Amalgam (Fichter, *B.* **29**, 2368). Man versetzt nochmals mit der gleichen Menge Natriumamalgam, neutralisirt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand auf 120° erhitzt, wobei das Anhydrid zurückbleibt. — $Ca.C_7H_{10}O_5$. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid, δ-Caprolacton-γ-Carbonsäure $C_7H_{10}O_4 = CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2.CH_2$ (O ... CO) (bei 120—125°). Täfelchen (aus absolutem Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 107—108° (Fichter). Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Zerfliesst an feuchter Luft, dabei theilweise in die Oxysäure übergehend. Liefert bei der trockenen Destillation γδ-Hexensäure und α-Aethylidenglutarsäure (Fichter, Eggert, *B.* **31**, 1998).

Aethylester $C_9H_{14}O_4$ = $CH_3.CH.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2$. Farbloses Oel. Kp_{13-14}:
O————CO
165—166°. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat in das Na-Salz der Aethylidenglutarestersäure (S. 333) übergeführt (FICHTER, EGGERT).

13) ***β-Oxyäthyl-Glutarsäure, 3-Aethylsäure-Pentanol(4)-Säure(1)*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.CO_2H)_2$ *B.* Bei allmählichem Eintragen von 300 g Natriumamalgam in 5 g *β*-Acetylglutarsäureanhydrid, vertheilt in 50 g Wasser (EMERY, *A.* **295**, 124). Man übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei das Anhydrid übergeht.

Anhydrid $C_7H_{10}O_4$ = $CH_3.CH \quad CH.CH_2.CO_2H$ / $O.CO.CH_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 79°. Kp_{20}: 225°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. — $Ag.C_7H_9O_4$. Mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser.

14) ***αα-Dimethyl-β-Oxyglutarsäure, 2,2-Dimethyl-Pentanol(3)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$.

2,2-Dimethyl-4-Chlor-Pentanol(3)-Disäure-Diäthylester $C_{11}H_{19}O_5Cl$ = $C_2H_5O_2C.C(CH_3)_2.CH(OH).CHCl.CO_2C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung des *γ*-Cyan-*αα*-Dimethylacetessigsäuremethylesters (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 418). — Oel. Kp_{40}: 148—150°. Giebt beim Erhitzen mit HCl das Lacton der Dimethyldioxyglutarsäure und bei der Reduction mit HJ das Lacton der Dimethyloxyglutarsäure.

15) ***αα-Dimethyl-α'-Oxyglutarsäure, 2,2-Dimethyl-Pentanol(4)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$.

Anhydrid $C_7H_{10}O_4$ = $HO_2C.CH.CH_2.C(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstdg. Erhitzen des Lactons
O CO
der *αα*-Dimethyl-*βγ*-Dioxyglutarsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 144; LAWRENCE, *Soc.* **75**, 421). Daneben entsteht eine Säure vom Schmelzp.: 176°. — Prismen. Schmelzp.: 153° (C., G.); 152° (L.). — $Ba(C_7H_9O_4)_2$.

Methylester des Anhydrids $C_8H_{12}O_4$ = $C_7H_9O_4.CH_3$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 96° (L.).

16) ***ββ-Dimethyl-α-Oxyglutarsäure, 3,3-Dimethyl-Pentanol(2)-Disäure*** $CO_2H.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$.

Anhydrid $C_7H_{10}O_4$ = $CO_2H.CH.C(CH_3)_2.CH_2$. *B.* Durch Kochen des sauren Esters der
O CO
Bromdimethylglutarsäure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 56). — Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Aether, Aceton und heissem Benzol, ziemlich in Chloroform, sehr wenig in Petroleumäther.

17) ***αβ-Dimethyl-α-Oxyglutarsäure, 2,3-Dimethylpentanol(2)-Disäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CH_3).C(OH,CH_3).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Eintröpfeln von Salzsäure in ein auf 0° abgekühltes Gemisch aus *β*-Methyllävulinsäureester und KCN (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 280). Man lässt 24 Stunden stehen und fällt dann durch Wasser das Nitril, welches man durch Alkohol + HCl verseift. — Wird von HJ zu *αβ*-Dimethylglutarsäure reducirt.

18) ***2,4-Dimethylpentanol(3)-Disäure, αα'-Dimethyl-β-Oxyglutarsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, eines Gemisches aus 100 g Brompropionsäureester und 20 g Ameisensäureester in trockenes Zink (REFORMATSKY, *B.* **28**, 3263; *Ж.* **30**, 453; *C.* **1898** II, 886). Man lässt 3 Tage stehen. Bei der Verseifung des Esters entstehen zwei Modificationen der *αα'*-Dimethyl-*β*-Oxyglutarsäure.

a) ***Flüssige Modification.*** Giebt beim Erhitzen mit H_2SO_4 Dimethylglutaconsäure, mit Acetylchlorid Krystalle vom Schmelzp. 132,5°. Bei der Verseifung der letzteren mit Wasser erhält man grosse Krystalle vom Schmelzp. 82,5—83,5°.

b) ***Feste Modification.*** Kleine Nadeln (aus Aceton). Scheidet sich aus Lösungen syrupartig aus. Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Eisessig, Aceton, Ameisenester, schwer in CS_2, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0108 (SZYSZKOWSKI, *Ж.* **28**, 672; *Ph. Ch.* **22**, 179; REFORMATSKY, *B.* **28**, 3264). K: 0,0122 (MICHAILENKO). Durch Einwirkung von HJ entsteht Dimethylglutarsäure, durch Einwirkung von Schwefelsäure die Dimethylglutaconsäure. — $Ca.C_7H_{10}O_5$. — $Na_2.C_7H_{10}O_5$. — $Ba.C_7H_{10}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5$ = $C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Oel vom Kp: 270—271° (R.).

Acetylderivat $C_9H_{14}O_6 = CO_2H.CH(CH_3).CH(OC_2H_3O).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Acetylanhydrid (s. u.) durch Einwirkung von kaltem Wasser (R.). — Schmelzp.: 120—121°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether und Chloroform. K: 0,0200 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 174). — $Ba.C_9H_{12}O_6 + 3H_2O$.

Acetylanhydrid $C_9H_{12}O_5 = CO.CH(CH_3).CH(OC_2H_3O).CH(CH_3).CO$ (CO und CO durch O verbunden). *B.* Aus der Säure vom Schmelzp.: 136—137° mit Acetylchlorid (R.). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Benzol.

19) ***α-Propyl-α-Oxybernsteinsäure, 3-Methylsäure-Hexanol(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Brompropylbernsteinsäure und überschüssiger Soda (neben Propylacrylsäure) (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 285; *C.* **1899** I, 1205. — Fadenförmige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°. — $Ca.C_7H_{10}O_5 + 2H_2O$.

20) ***α-Isopropyl-α-Oxybernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanol(3)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Bromisopropylbernsteinsäure und überschüssiger Soda (neben Isopropylacrylsäure und Dimethylitaconsäure) (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 286; *C.* **1899** I, 1205). — Rechtwinklige Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 165—166°.

21) ***Isodiaterebinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanol(1)-Säure(5)*** $OH.CH_2.CH(CH_3).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Ba-Salz entsteht beim Kochen von Isoterebinsäure (s. u.) mit überschüssigem Barythydrat (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 240). — $Ba.C_7H_{10}O_5$. Weisses Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Anhydrid, Isoterebinsäure $C_7H_{10}O_4 = CH_2.CH(CH_3).CH.CH_2.CO_2H$ (CH_2 über O mit CO verbunden: O——CO). *B.* Isoterebilensäure (S. 378) wird mit Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2 reducirt (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 238). — Balkenförmige Krystalle aus Chloroform-Ligroïn. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Basen bilden sich Salze der zweibasischen Oxysäure $C_7H_{12}O_5$ (Isodiaterebinsäure, s. o.). — $Ca(C_7H_9O_4)_2 + H_2O$. Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_9O_4)_2$. Amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_9O_4$. Warzenförmige Krystalle aus Wasser.

Bromisoterebinsäure $C_7H_9O_4Br = CH_2.CBr(CH_3)CH.CH_2.CO_2H$ (O——————CO). *B.* Die Lösung von Dimethylaticonsäure (S. 334) in Aether wird mit der berechneten Menge Brom versetzt (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 222). — Glänzende, rhombische (STUBER) Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 130—131°. Leicht löslich in heissem Wasser und Aether, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroïn. Einbasisch. Geht durch Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung in Dimethylaticonsäure über, in alkalischer Lösung entsteht daneben Isoheptodilacton (Spl. zu Bd. I, S. 806). Durch Kochen mit Wasser entsteht Oxyisoterebinsäure (s. ebenda).

22) ***Oxytrimethylbernsteinsäure, Trimethylbutanoldisäure*** $CO_2H.C(OH,CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Campholensäure (S. 213) oder Pinonsäure (S. 262) mit überschüssigem $KMnO_4$ (?) (TIEMANN, *B.* **28**, 2173). — *Darst.* 18 g Dimethylacetessigester und 40 g Aether werden mit 9,2 g pulverisirtem Kaliumcyanid versetzt und zu dieser Lösung unter Eiskühlung 11,4 ccm 37%iger Salzsäure allmählich hinzugegeben; nach einwöchentlichem Stehen wird die ätherische Lösung mit der doppelten Menge starker Salzsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann 1 Tag auf dem Wasserbade behandelt (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1544; KOMPPA, *B.* **29**, 1620; *C.* **1898** II, 1168). — Tafeln (aus Wasser). Kurze, glänzende Prismen (aus Essigester). Schmelzp. bei raschem Erhitzen: 159—160° (A., C.). Der Schmelzpunkt variirt mit der Schnelligkeit des Erhitzens (ca. 155—160°) und sinkt beim Aufbewahren (K.). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,08462. Zerfällt gegen 240° in Wasser und das Anhydrid $C_7H_{10}O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, leicht in Essigester, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. — $Ca.C_7H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag. Erhalten durch Einkochen der wässerigen Lösung. — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf 100° und fractionirt im Vacuum (KOMPPA, *C.* **1898** II, 1168). — Oel. Kp_9: 122—123°. D^{18}_{18}: 1,066.

Anhydrid der Acetyloxytrimethylbernsteinsäure $C_9H_{12}O_5 = (CH_3)(C_2H_3O.O)C.CO \cdot (CH_3)_2C.CO > O$. *B.* Beim Kochen von Oxytrimethylbernsteinsäure mit Acetyl-

chlorid (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1545; KOMPPA, BERGROTH). — Feine Nadeln (aus siedendem Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Wasser und Ligroïn.

6. * Säuren $C_8H_{14}O_5$ (*S. 755—758*).

1) * ***Propylitamalsäure, 3-Methylsäure-Heptanol(4)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 755*).

*Propylparaconsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_3H_7.\underset{O\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO}{CH(CO_2.C_2H_5).CH_2}$ (*S.756*). *Darst.*: FITTIG, FICHTLER, *A.* **304**, 242. — Kp: 288—289° (unter geringer Zersetzung).

2) * ***Isopropylitamalsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexanol(3)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 756*).

*Anhydrid (Isopropylparaconsäure) $C_8H_{12}O_4 = C_3H_7.\underset{O\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO}{CH.CH(CO_2H).CH_2}$ (*S. 756*). Zur Reinigung schüttelt man 40 g roher, geschmolzener Säure mit 1 L. kaltem Wasser und dampft die filtrirte Lösung ein (FITTIG, FEURER, *A.* **283**, 129). — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure fast quantitativ in Isopropylisoparaconsäure (s. S. 368, Nr. 15) umgelagert (F., THRON, *A.* **304**, 281).

Isopropylparaconsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$. Schwach gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit. Kp: 282° (FITTIG, BURWELL, *A.* **304**, 259).

3) * ***α-Oxy-αα'α'-Trimethylglutarsäure, 2,2,4-Trimethyl-Pentanol(4)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.C(OH,CH_3).CO_2H$ (*S. 756*).

*Anhydrid $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2\underset{CO\quad O}{C.CH_2.C}(CH_3).CO_2H$ (*S. 756*). *B.* Man tröpfelt langsam unter Kühlung 6,7 g Salzsäure von 38% in die, mit 5 g gepulvertem KCN versetzte, ätherische Lösung von 10 g Mesitonsäure (S. 245) und giesst die nach 8-tägigem Stehen in der Kälte decantirte, ätherische Lösung in 2—3 Vol. conc. Salzsäure (AUWERS, *A.* **292**, 222) Man lässt 8—10 Tage stehen. — Bei der Reduction mit HJ und rothem Phosphor entsteht *αα α'*-Trimethylglutarsäure.

4 u. 5) * ***Diaterpensäure, 3-Methoäthylol(3')-Pentandisäure*** $(CH_3)_2C(OH).CH(CH_2.CO_2H)_2$ (vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 928) (*S. 756*).

S. 756, Z. 7 v. u. statt: „A. 252" lies: „A. 259".

*Anhydrid (Terpenylsäure) $C_8H_{12}O_4 + x\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ | \quad\quad \diagdown \\ CO.O.C(CH_3)_2 \end{array} + x\,H_2O$ (*S. 756*). *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Terpantriol(1,2,8) (S. 101) und 10 g KOH in 200 g Wasser allmählich mit einer Lösung von 25 g $KMnO_4$ in 1 L. Wasser (WALLACH, *A.* **277**, 118). Beim Erhitzen von Oxyterpenylsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 806) mit conc. Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130° (BEST, *B.* **27**, 1220). 2,5 g β-Isopropylglutarsäure werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Mischung von 5 g Kaliumbichromat und 6 g H_2SO_4 48 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 531). Bei der Oxydation von 2-Methoäthylheptanon(6)-olid(1,3¹) (S. 312) mit $KMnO_4$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1779) oder mit Chromsäure (MAHLA, T., *B.* **29**, 2622). Entsteht neben Oxalsäure und wenig Terebinsäure bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 5 g gepulverter Pinoylameisensäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 778) in 50 g rauchende Salpetersäure (BAEYER, *B.* **29**, 1921). Entsteht neben Oxalsäure und Terebinsäure bei 3—4-stdg. gelindem Sieden von Homoterpenoylameisensäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 778) mit roher conc. Salpetersäure (BAEYER, *B.* **29**, 2789). Beim Erwärmen auf 100° von Isocamphoronsäure oder von Anhydroisocamphoroncarbonsäure (dargestellt aus Isocamphoronsäure und Acetylchlorid) mit Vitriolöl (TIEMANN, *B.* **29**, 2613). Entsteht neben Isocamphoronsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 814) bei der Oxydation von α-Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit Chromsäuregemisch, oder von l-Pinonsäure (S. 261) mit $CrO_3 + H_2SO_4$ (T., *B.* **29**, 3018, 3026). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 57° (W.). Schmelzp.: 56° (M., T., *B.* **29**, 932). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Terebinsäure (S. 362). Liefert mit Brom und Natronlauge CBr_4. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure + Phosphor bei 180—200° zu Isopropylglutarsäure reducirt.

11) ***α-Oxäthyladipinsäure, 3-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(7)*** $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).(CH_2)_3.CO_2H$. *B.* Bei der Reduction von Acetyladipinsäureester mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer, durch Zufügen von HCl möglichst neutral erhaltener Lösung (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2048). — Syrup. Leicht löslich in Wasser,

schwer in Aether. Bei der trockenen Destillation entsteht ein Gemisch von δε-Heptensäure und Aethylidenadipinsäure — $Ca.C_8H_{12}O_5$. — $Ba.C_8H_{12}O_5$. In Wasser sehr leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Amorphes, lichtempfindliches Pulver.

12) ***α-Isopropyl-α-Oxyglutarsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Hexanol(3)-Säure(6)*** $(CH_3)_2CH.C(OH,CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (FITTIG, WOLFF, *A.* **288**, 189). — $Ca.C_8H_{12}O_5 + 3H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorph. Leichter löslich in kaltem Wasser, als in heissem. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid, Isopropylglutolactonsäure $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH.C(CO_2H).CH_2.CH_2$.
O CO

B. Man versetzt je 2 g gepulvertes und angefeuchtetes Cyankalium, unter Kühlung, mit der conc. Lösung von 2 g δ-Dimethyllävulinsäure, tröpfelt nach 2 Stunden unter Kühlung 3 g conc. Salzsäure hinzu und schüttelt nach einiger Zeit mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und erhitzt den Rückstand 5—10 Stunden mit conc. Salzsäure auf 100° (F., W., *A.* **288**, 185). Man extrahirt mit Aether, wobei erst die Säure und dann deren Amid in den Aether übergeht. Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt und dieses mit warmem Alkohol gewaschen. — Scheidet sich aus der Lösung zunächst als Syrup aus. Kleine Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krusten oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Kugelige Krystalle (aus Wasser).

13) ***ααβ-Trimethyl-β-Oxyglutarsäure, 2,2,3-Trimethyl-Pentanol(3)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.C(OH,CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester durch Digestion mit verdünnter Salzsäure (neben Trimethylglutaconsäure) (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1180). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 128°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_8H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Acetessigester mit α-Bromisobuttersäureester (8—10% Ausbeute) oder von Dimethylacetessigester mit Bromessigester (20—25% Ausbeute) (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1178, 1192). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 160—170°. Wird durch alkoholisches Kali in Essigsäure und Isobuttersäure gespalten, durch Salzsäure zu Trimethyloxyglutarsäure und Trimethylglutaconsäure verseift.

14) ***αββ-Trimethyl-α'-Oxyglutarsäure, 2,3,3-Trimethyl-Pentanol(4)-Disäure*** $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids $C_8H_{12}O_4$ (s. u.) mit überschüssiger Kalilauge (BALBIANO, *B.* **28**, 1508; *G.* **29** II, 531). — Bei der Abscheidung aus den Salzen geht die Säure in ihr Anhydrid über. — $Ba.C_8H_{12}O_5 + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver, fast unlöslich in warmem Wasser. — $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid, 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) $C_8H_{12}O_4$ =
CO.CH(CH₃).C(CH₃)₂.CH.CO₂H (vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2161). *B.* Entsteht neben
└ O ┘
αββ-Trimethylglutarsäure beim Kochen von BALBIANO's Säure $C_8H_{12}O_5$ (aus Camphersäure) (S. 379) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und etwas rothem Phosphor (BALBIANO, *B.* **27**, 2136). Man trennt die Säuren durch Kochen ihrer neutralisirten Lösung mit $CaCl_2$, wobei nur das Calcium-Salz der Trimethylglutarsäure ausfällt. — Aus α'-Brom-αββ-Trimethylglutarsäureanhydrid durch Behandeln mit absolutem Alkohol (B., *R. A. L.* [5] **8** I, 426). — Prismen (aus Essigäther + Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 163—164° (corr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit $KMnO_4$-Lösung entsteht Oxalsäure und die Säure $C_8H_{12}O_5$ von BALBIANO; beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge die Säure $C_8H_{14}O_5$ (s. o.); bei der Reduction mit HJ 2,3,3-Trimethylpentandisäure. — $Ca(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Aus Wasser kleine Nadeln. — $Ba(C_8H_{11}O_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln (B., *G.* **29** II, 528). Kaum löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Löslich in Wasser. Wasserhaltig schmilzt es bei 130—136°; wasserfrei erweicht es bei 168° und schmilzt bei 174°. — $Ag.C_8H_{11}O_4$. Lamellen.

4-Brom-2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) $C_8H_{11}O_4Br$ =
┌ O ┐
OC.CH(CH₃).C(CH₃)₂.CBr.CO₂H. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) mit Brom im Einschmelzrohr (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **8** I, 424). — Aus Benzin kleine Prismen; bei 120° erweichend, bei 142—145° schmelzend. Giebt das Brom schon bei der Behandlung mit Wasser als HBr ab. Beim Erhitzen mit Alkalien erfolgt Zersetzung in Oxalsäure und eine zweibasische Säure $C_{12}H_{22}O_4$ bezw. $C_{12}H_{20}O_4$ vom Schmelzp.: 67—69°.

15) ***Oxyisobutyl-Bernsteinsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexanol(2)-Säure(6)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen von Isopropylisoparaconsäure (s. u.) mit überschüssigen Basen (FITTIG, BURWELL, *A.* **304**, 277). — $Ca.C_8H_{12}O_5$. Krystallinisch. Fast unlöslich in verdünntem Alkohol. — $Ba.C_8H_{12}O_5$. Weisses, amorphes Pulver. — $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Anhydrid, Isopropylisoparaconsäure $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C.CH_2.CH.CH_2.CO_2H$. *B.*
O — CO
Beim Erwärmen von Isopropylitaconsäure (S. 337) mit Salzsäure oder Schwefelsäure (FITTIG, BURWELL, *A.* **304**, 277). Durch Oxydation von Isobutylbernsteinsäure mit $KMnO_4$ (F., THRON, *A.* **304**, 285). In kleiner Menge durch Condensation von Isobutyraldehyd mit Bernsteinsäureester (F., TH.). — *Darst.* Durch Erhitzen von Isopropylparaconsäure (S. 366) mit rauchender Salzsäure auf 135—140° (F., TH.). — Grosse, monosymmetrische Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether und Chloroform, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Durch längeres Sieden entsteht Isopropylcitraconsäure neben wenig Isopropylitaconsäure (F., TH.). — $Ca(C_8H_{11}O_4)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, verfilzte Nadeln aus verdünntem Alkohol. — $Ba(C_8H_{11}O_4)_2$. Gummiartige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_8H_{11}O_4$. Feine, weisse Nadeln.

Isopropylisoparaconsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$. Farblose Flüssigkeit. Kp: 276° (FITTIG, BURWELL, THRON, *A.* **304**, 277, 293). Durch Erhitzen mit Natriumäthylatlösung entsteht eine Säure $C_{16}H_{20}O_6$.

Säure $C_{16}H_{20}O_6 + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf Isopropylisoparaconsäureester (FITTIG, THRON, *A.* **304**, 293). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 222°. Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Enthält 1 Mol.-Gew. H_2O. — $Ca(C_{16}H_{19}O_6)_2$. Weisses, körniges Pulver. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{19}O_6)_2$. Farblose, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{16}H_{19}O_6$. Kleine Blättchen aus Wasser.

16) ***Methyläthylitamalsäure, 3-Methylsäure-4-Methyl-Hexanol(4)-Säure(1)*** $(CH_3,C_2H_5)C(OH)CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, γ-Methyl-γ-Aethyl-Paraconsäure $C_8H_{12}O_4 =$
$CH_3.C(C_2H_5).CH.(CO_2H).CH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 6 g Methyl-Aethyl-
O — CO
Aticonsäure (S. 337) mit 120 Thln. Schwefelsäure (von 50%) (STOBBE, *A.* **282**, 313). Man lässt einige Tage stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in CS_2. — $Ca(C_8H_{11}O_4)_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

γ-Methyl-γ-Bromoäthyl-Paraconsäure $C_8H_{11}O_4Br = CH_3.C(C_2H_4Br).CH(CO_2H).CH_2$
O — CO
B. Man trägt 5,6 g Brom, gelöst in $CHCl_3$, in eine abgekühlte Lösung von 6 g Methyl-Aethyl-Aticonsäure ein und lässt 1 Tag stehen (STOBBE, *A.* **282**, 314). — Monokline (LENK, *A.* **282**, 315) Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 160—161°. Unlöslich in CS_2. — $Ca(C_8H_{10}O_4Br)_2$. Amorph. Aeusserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

17) ***ββ-Diäthyläpfelsäure, 3-Aethyl-3-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(1)*** $HO_2C.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *Darst.* Man tropft in schwach erwärmten γ-Acetoxy-α-Diäthylacetessigester die äquimolekulare Menge Brom und kocht das ölige Product mehrere Stunden mit Barytwasser (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2955). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 117°. — $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Sehr wenig löslich.

18) ***Säure*** $C_8H_{14}O_5$. *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit $Ba(OH)_2$ (HJELT, *B.* **29**, 1860). — $Ba.C_8H_{12}O_5$ (bei 110°). Krystallinisch.

Anhydrid, Para-Methylcarbocaprolactonsäure $C_8H_{12}O_4$. *B.* Entsteht neben der Mesosäure (s. Nr. 19) bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Para- oder Meso-Allylmethylbernsteinsäure mit 5 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. Wasser) (HJELT, *B.* **29**, 1860). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 140—141°.

19) ***Säure*** $C_8H_{14}O_5$. *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit $Ba(OH)_2$ (HJELT, *B.* **29**, 1860). — $Ba.C_8H_{12}O_5$.

Anhydrid, Meso-Methylcarbocaprolactonsäure $C_8H_{12}O_4$. *B.* Siehe die Para-Methylcarbocaprolactonsäure, Nr. 18 (HJELT). — Zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzp.: 60—68°. Sehr leicht löslich in Wasser.

20) ***3,3-Dimethylsäure-Hexanol(6)*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.C_2H_5$. **Methyläthersäure** $CH_3O.C_3H_6.C(CO_2H)_2.C_2H_5$.

Dimethylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_9H_{14}O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus 18 g Aethylmalonsäuredimethylester, Natriummethylat (2,3 g Natrium, 30 g CH_3OH) und 10,8 g 3-Chlorpropylmethyläther $CH_3.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 992). Flüssig. Kp_{13}: 180°. Beim Verseifen entsteht Methyläther-Hexanol(6)-Methylsäure(3).

7. *Säuren $C_9H_{16}O_5$ (*S. 758*).

2) ****Isobutylitamalsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanol(4)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 758*).

*Anhydrid, Isobutylparaconsäure $C_9H_{14}O_4 = C_4H_9.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (with O——CO bridge) (*S. 758*). *B.* Durch Erwärmen von Isobutylitaconsäure mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (FITTIG, SCHIRMACHER, *A.* **304**, 304). — Liefert bei der Destillation Isobutylitaconsäure, Isobutylcitraconsäure u. a. (F. WEIL, *A.* **283**, 279).

3) ***Symmetrische Tetramethyl-β-Oxyglutarsäure, 2,2,4,4-Tetramethyl-Pentanol(3)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Einwirkung von Zn auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester:

$$HCO.OC_2H_5 + \begin{matrix}(CH_3)_2CBr.COOR\\(CH_3)_2CBr.COOR\end{matrix} + 2Zn + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2C.CO.OR\\HC(OH)\\(CH_3)_2C.CO.OR\end{matrix}$$

$+ Zn(OH)_2 + C_2H_5OH + ZnBr_2$ (MICHAILENKO, *Ж.* **30**, 466; *C.* **1898** II, 885; BLAISE, *C. r.* **126**, 1810). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 162—163° (unter Zersetzung) (M.); 169—170° (BL.). K: 0,0133. Giebt durch Erhitzen mit Jodwasserstoff Tetramethylglutarsäure. — $K_2.C_9H_{14}O_5$. Wasserfrei bei 150—160°. — $Ca.C_9H_{14}O_5 + H_2O$ und $Ba.C_9H_{14}O_5 + H_2O$ (bei 115—120°). — $Pb.C_9H_{14}O_5$. Prismen. — $Ag_2.C_9H_{14}O_5$.

Acetylderivat $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3.CO.O.CH(C[CH_3]_2CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Acetylanhydrid (s. u.) mit Wasser (MICHAILENKO). — Viereckige Blättchen. Schmelzp.: 158—159°. K: 0,005166. — $K_2.C_{11}H_{16}O_6$. Grosse Prismen. Wasserfrei bei 120—130°. — $Ba.C_{11}H_{16}O_6$.

Acetylanhydrid $C_{11}H_{16}O_5 = CH_3.CO.O.CH\begin{matrix}<C(CH_3)_2.CO\\<C(CH_3)_2.CO\end{matrix}>O$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Tetramethyloxyglutarsäure (BLAISE, MICHAILENKO). — Prismen. Schmelzp.: 90° (BL.); 88—89° (M.). Giebt beim Kochen mit Wasser eine in Prismen (Schmelzp.: 171°) krystallisirende Säure (BL.). Giebt mit Anilin in Benzol-Lösung eine bei 157° schmelzende Anilsäure, welche beim Erhitzen in ein bei 178° schmelzendes Anil übergeht.

4) ***2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanol(3)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, Isobutylisoparaconsäure $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH.CH_2.CO_2H$ (with O——CO bridge).

B. Durch Reduction von Bromisobutylisoparaconsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (FITTIG, ERLENBACH, *A.* **304**, 317). Aus Isobutylaticonsäure (S. 339) durch Behandlung mit Schwefelsäure (F., E.). Aus Isobutylisaconsäure (S. 380) durch Reduction mit Natriumamalgam (F., E.). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 115°. — $Ca(C_9H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln aus Wasser. — $Ba(C_9H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Krystallinische, hygroskopische Masse. — $Ag.C_9H_{13}O_4$. Gekrümmte Säulchen aus heissem Wasser.

Bromisobutylisoparaconsäure $C_9H_{13}O_4Br = (CH_3)_2CH.CH.CHBr.CH.CH_2.CO_2H$ (with O——CO bridge).

B. Entsteht bei der Addition von Brom an Isobutylaticonsäure neben dem Dibromid der letzteren (FITTIG, ERLENBACH, *A.* **304**, 316). — Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Aether. Geht in alkalischer Lösung in Isobutylisaconsäure über; durch Kochen mit Wasser entsteht daneben Isononodilacton (S. 403).

5) ***Säure*** $C_9H_{16}O_5$. *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von 3-Methoäthyl-Heptanon(6)-olid(1,3¹) (S. 304) mit NaBrO (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1779). — $Ag_2.C_9H_{14}O_5$.

6) ***3-Methoäthylol(3¹)-Hexandisäure*** $(CH_3)_2C(OH).CH(CH_2.CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, Homoterpenylsäure $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C\begin{matrix}<O.CO.CH_2\\<CH.CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.*

Beim Eintragen während 1/4 Stunde von 25 g PbO_2 in die mit 25 ccm Schwefelsäure (von 25%) versetzte und auf 100° erwärmte Lösung von 5 g Homoterpenoylameisensäure (S. 387) in 200 ccm Wasser (BAEYER, *B.* **29**, 1919). Beim Erwärmen von Homoterpenoylameisensäure mit rauchender Salpetersäure auf 60° (B.). Beim Eintröpfeln unter Kühlung von 1 Thl. Nopinon $C_9H_{18}O$ in 10 Thle. rauchende Salpetersäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1928). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 100—102°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in heissem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

8. * Säuren $C_{10}H_{18}O_5$ (*S. 758—759*).

3) ***Oxysebacinsäure, Dekanol(2)-Disäure*** $CO_2H.CH(OH).C_7H_{14}.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Bromsebacinsäure (dem öligen Nebenproduct von der Darstellung der 2,9-Dibromsebacinsäure) mit Natronlauge entstehen zwei Oxysebacinsäuren (WEGER, *B.* **27**, 1216).

a) ***Oel.*** Leicht löslich in absolutem Alkohol und wasserhaltigem Aether, unlöslich in Wasser. HNO_3 oxydirt zu Korksäure und Oxalsäure.

b) ***Krusten*** (aus Wasser). Schmelzp.: 116°. HNO_3 oxydirt zu Korksäure und Oxalsäure.

4) ***3,4,4-Trimethyl-Heptanol(2)-Disäure*** $C_{10}H_{18}O_5$(?) = $CO_2H.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CH(OH)CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von β-Campholensäure (S. 213) mit $KMnO_4$ als Syrup erhalten (TIEMANN, *B.* **30**, 249). — Giebt bei der Destillation für sich oder mit Wasserdampf sehr leicht Isocampherphoron.

5) ***α-Oxy-α-Isopropyl-α'-Methyladipinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptanol(3)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.C(OH)(CO_2H).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Carvenon mit $KMnO_4$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2893). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 136—137°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die einbasische Lactonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ (s. u.), bei der Oxydation in 2,6-Dimethyl-Heptanon(5)-Säure(1) über. — $C_{10}H_{16}O_5.Ag_2$. Sehr wenig löslich in Wasser.

Anhydrid, Lactonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH.C(CO_2H).(CH_2)_2.CH(CH_3).CO.O$ (Ring: C—O). Schmelzp.: ca. 100° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2894).

6) ***α-Isobutyl-α'-Methyl-α'-Oxyglutarsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.C(OH,CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Isobutylhydroxycyanvaleriansäure (aus α-Isobutyllävulinsäure [S. 249] und HCN) mit alkoholischer Salzsäure und Verseifung des so entstandenen Lactonesters mit Kalilauge (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 55). — Krystalle. Schmelzp.: 134° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser unter Lactonbildung, schwer in heissem Benzol und Petroleumäther, leicht in Alkohol und Eisessig. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht Isobutylbernsteinsäure. — $Ag_2.C_{10}H_{16}O_5$. Weisser, amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_5$ = $C_{10}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandlung des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl in Aether (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 55). — Farbloses Oel. Geht bei der Destillation in den Aethylester der Lactonsäure über.

Anhydrid, Lactonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH.CH_2.C(CH_3)CO_2H$ (Ring: CO — O). *B.* Aus der Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 58). — Prismen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Benzol, Petroleumäther und Wasser. Wird aus der Lösung in kalten Alkalien durch Säuren unverändert gefällt, nach der Erwärmung der Lösungen fällt die zweibasische Oxysäure.

Aethylester der Lactonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ = $C_{10}H_{15}O_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von HCl auf die alkoholische Lösung von Isobutylhydroxycyanvaleriansäure (B., P., *Soc.* **73**, 55). Aus dem Aethylester der Isobutylmethyloxyglutarsäure durch Destillation oder Einwirkung von P_2O_5 (B., P.). — Oel von schwachem Geruch. Kp_{17}: 168°. Kp_{760}: 290°.

7) ***Lactonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH.CH(CO_2H).CH_2.CH_2$(?) (Ring: O — CO) von FITTIG und BRONNERT (*A.* **282**, 352) s. S. 320.

8) ***α-Isoamyl-α'-Methyl-α'-Oxybernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(1)*** $C_5H_{11}.CH(CO_2H).C(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Imids, welches aus Isoamylacetessigester durch folgeweise Anlagerung von HCN und Behandlung mit alkoholischer Salzsäure entsteht (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* **75**, 915). — Krystalle. Schmelzp.: 66°. Giebt bei der trockenen Destillation Methylisoamylmaleïnsäureanhydrid. — $Ag_2.C_{10}H_{16}O_5$.

9. * Säuren $C_{11}H_{20}O_5$ (*S. 759*).

1) * ***Hexitamalsäure, 3-Methylsäure-Dekanol(4)-Säure(1)*** $C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 759*).

*Anhydrid (Hexylparaconsäure) $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{13}.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (O—CO) (*S. 759*). *B.* Aus Hexylitaconsäure (S. 346) durch Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (Fittig, Höffcken, *A.* **304**, 334).

Hexylparaconsäureäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_{11}H_{17}O_4.C_2H_5$. Oelige Flüssigkeit. Kp: 325—326°. Unlöslich in Wasser (Fittig, Höffcken, *A.* **304**, 326).

2) ***3-Methylsäure-Dekanol(5)-Säure(1)*** $CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen von Hexylisoparaconsäure (s. u.) mit überschüssigen Basen (Fittig, Stuber, *A.* **305**, 9). — $Ca.C_{11}H_{18}O_5$. Weisse Blättchen. — $Ba.C_{11}H_{18}O_5$. Kleine Blättchen oder Schüppchen.

Anhydrid, Hexylisoparaconsäure $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3.(CH_2)_4.CH.CH_2.CH.CH_2.CO_2H$ (O—CO). *B.* Durch Reduction von Bromhexylisoparaconsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (Fittig, Stuber, *A.* **305**, 8). — Glänzende Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_{11}H_{17}O_4)_2$. Fächerartig gruppirte Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{11}H_{17}O_4$. Lichtempfindlicher Niederschlag.

Bromhexylisoparaconsäure $C_{11}H_{17}O_4Br = CH_3.(CH_2)_4.CH.CHBr.CH.CH_2.CO_2H$ (O CO). *B.* Aus Hexylaticonsäure (S. 347) und Brom in Chloroform-Lösung (Fittig, Stuber, *A.* **305**, 5). — Nadeln aus CS_2, Aceton oder Wasser. Schmelzp.: 135—136° (aus Wasser: Schmelzp.: 145—146° bei gleicher Zusammensetzung). Beim Stehen in alkalischer Lösung entstehen Hexylisaconsäure (S. 384) und eine Säure $C_{11}H_{18}O_5$, beim Kochen mit Wasser Hexylisaconsäure und Undekodilacton (S. 403).

11. * Isocaprolactoïdsäure (*S. 760*) *ist an dieser Stelle zu streichen; vgl. dagegen Spl. zu S. 786: Diisohexonsäure.*

12. * Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$ (*S. 760*). Schmelzp.: 141,5—142°. Löst sich bei 15° in 75 Thln. absolutem, in 180 Thln. 90%igem Alkohol (Körner, *P. C. H.* **38**, 84).

12a. Oxyroccellsäure $C_{17}H_{32}O_5$. *V.* Neben Erythrin in Roccella-Arten (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 259). — Fettig anzufühlende Blättchen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, heissem Eisessig. Schmelzp.: 128°. Beim Erhitzen auf 160° entsteht ihr Anhydrid. Mit $FeCl_3$ entsteht in alkoholischer Lösung keine Färbung. — $Ba.C_{17}H_{30}O_5$. — $Ag_2.C_{17}H_{30}O_5$. Weisser, flockiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{17}H_{30}O_4$. *B.* Beim Erhitzen der Oxyroccellsäure auf 160—180° (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 260). — Fettglänzende Schuppen. Schmelzp. etwa 82°. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

Verbindung $C_{34}H_{62}O_9$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxyroccellsäure bei 85° (Hesse). — Blättchen. Schmelzp.: 121°. Geht beim Lösen in Kaliumcarbonat sofort wieder in Oxyroccellsäure über.

C. * Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ (*S. 761—772*).

Die Ester der Ketonsäuren von der Art des Oxalessigesters zerfallen bei der Destillation in CO und Ester von der Art des Malonsäureesters (Wislicenus, *B.* **27**, 792; **28**, 811): $C_2H_5O.CO.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CO + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. — $C_2H_5O.CO.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).CO.CO_2.C_2H_5 = CO + C_2H_5O.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$.

(Vor 1) Oxomalonsäure, Propanondisäure $C_3H_2O_5 = CO_2H.CO.CO_2H$ *s. auch Mesoxalsäure, Hptw. S. 787 u. Spl. dazu.*

Diäthylester $C_7H_{10}O_5 = CO(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man übergiesst mesoxalsaures Baryum mit absolutem Alkohol, sättigt die Flüssigkeit unter Abkühlen mit trockenem HCl und lässt 3 Tage lang stehen (Anschütz, Parlato, *B.* **25**, 3614). Bei der Destillation von Dioxymalonsäurediäthylester im Vacuum (A., P.). Butandiondisäurediäthylester zerfällt bei der Destillation unter 12 mm in Propanondisäureester, Oxalester und CO (A., Pauly,

B. **27**, 1305). — Hellgrünlichgelbes Oel. Kp_{14}: 100—101°. D^{16}: 1,1358. Zerfällt an der Luft bei 180° in Oxalester und CO. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu Dioxymalonsäurediäthylester.

I. * Säuren $C_4H_4O_5$ (*S. 761—762*).

1) * ***Oxalessigsäure, Butanondisäure*** $CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 761*) bezw. ***Butenoldisäure (Oxymaleïnsäure, Oxyfumarsäure)*** $CO_2H.C(OH):CH.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von 10 g Aethoxyfumarsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_5$ mit einer Lösung von 5,2 g KOH in absolutem Alkohol (Nef, *A.* **276**, 230). Man löst die ausgeschiedenen Nadeln in Wasser und extrahirt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung mit Aether. — Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht 1-Phenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3).

S. 761, Z. 27 v. u. statt: „A. ***247****" lies: „A.* ***246****".*

Dimethylester $C_6H_8O_5 = (CO_2.CH_3).CO.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Wie bei dem Diäthylester (Wislicenus, Grossmann, *A.* **277**, 375). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74—76°. Kp_{39}: 137°. Siedet an der Luft nicht ganz unzersetzt. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. — $Na.C_6H_7O_5$. Nadeln (aus Holzgeist). — $Cu(C_6H_7O_5)_2$. Glänzende, grüne Nädelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 214—215° (unter Zersetzung).

*Diäthylester $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5.OCO.CH_2.CO.COOC_2H_5 = C_2H_5OCO.CH:C(OH).COOC_2H_5$ (vgl. Drude, *B.* **30**, 952) (*S. 761*). Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 140. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 952. Absorbirt stark elektrische Schwingungen (D.).

Zerfällt bei langsamer Destillation an der Luft in CO und Malonsäurediäthylester. Bei raschem und starkem Erhitzen entsteht daneben noch etwas Brenztraubensäureester. — Mit NH_3 entsteht Ammoniakoxalessigsäureester $C_8H_{15}O_5N$ (s. u.). Die primären und secundären Amine, mit Oxalessigester in trockener, ätherischer Lösung unter Kühlung zusammengebracht, verhalten sich wie NH_3 und geben Additionsproducte, welche sich leicht in die entsprechenden Aminverbindungen des Oxalcitronensäurelactonesters umwandeln. Die tertiären Amine geben keine Additionsproducte, bewirken jedoch die gleiche Umwandlung des Oxalessigesters in Oxalcitronensäurelactonester, mit dem sie dann selbst salzartige Verbindungen eingehen (Wislicenus, Beckh, *A.* **295**, 341). Ueber Einwirkung von Harnstoff und Guanidin vgl.: Müller, *J. pr.* [2] **56**, 475. — Liefert mit Hydrazinhydrat Pyrazoloncarbonsäureäthylester; mit Hydrazinacetat entsteht Pyrazoloncarbonsäurehydrazid $CO{<}{NH.N \atop CH_2.C.CO.N_2H_3}$. Verhält sich gegen Phenylhydrazin wie ein Keton. — Liefert mit PCl_5 Chlorfumarsäurechlorid. — Aus Natriumoxalessigsäureester und Acetylchlorid entsteht Natriumacetoxalessigsäureester. — Condensation mit Bernsteinsäureester, Adipinsäureester, Tricarballylsäureester und Isoallylentetracarbonsäureester: Wislicenus, Schwanhäuser, *A.* **297**, 98. Beim Erhitzen der Natriumverbindung mit Chlorfumarsäureester auf dem Wasserbade entstehen — anscheinend ohne dass der Chlorfumarsäureester in Reaction tritt — zwei isomere Verbindungen $C_{14}H_{16}O_8$, deren eine bei 200° unter Zersetzung schmilzt und mit Alkalien blaue Salze giebt, während die andere bei 123° schmilzt und sich in Alkalien farblos löst (Ruhemann, Hemmy, *Soc.* **71**, 334). — Verbindet sich mit Chloral zu einem öligen Chloralid (Schiff, *B.* **31**, 1306). Verbindet sich mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Aminoderivaten unter Austritt von Alkohol und Wasser: $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CHO + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N{<}{CH(C_6H_5) \atop CO.CO—}{>}CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH + H_2O$. — Mit Diazobenzolchlorid und etwas Alkali entsteht Formazylameisensäureester $C_{14}H_{11}N_4O_2.C_2H_5$ (Hptw. Bd. IV, S. 1228).

S. 761, Z. 7 v. u. statt: „Aconitoxalsäuretriäthylester" lies: „Oxalcitronensäurelactonester".

Ammoniakoxalessigester $C_8H_{15}O_5N$. *B.* Aus Oxalessigester und 1 Mol.-Gew. NH_3 in alkoholischer Lösung (Wislicenus, Beckh, *B.* **28**, 789; *A.* **295**, 350; Müller, *J. pr.* [2] **56**, 482). Unbeständiges Krystallpulver. Schmilzt bei 83°, in NH_3 und das NH_3-Salz des Oxalcitronensäurelactonesters zerfallend. Leicht löslich in Wasser, mit anfangs neutraler, dann alkalischer Reaction (Dissociation), schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (oder Aether), wie auch beim Stehen, in NH_3 und das NH_3-Salz des Oxalcitronensäurelactonesters. Giebt mit $FeCl_3$ intensive Rothfärbung. Giebt mit $BaCl_2$ in wässeriger Lösung Baryumoxalessigester $(C_8H_{11}O_5)_2Ba$. Weisse, krystallinische Fällung. Schmelzp.: 205°. — * $Na.C_8H_{11}O_5$ (*S. 762*). {Entsteht auch aus . . . . . Natriumäthylat . . . . . (W.)}; vgl. Höchster Farbwerke D.R.P. 43897; *Frdl.* **I**, 218; **II**, 102.

Methyläthylester $C_7H_{10}O_5 = (CO_2.C_2H_5)CO.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz

entsteht aus Oxalsäurediäthylester mit Essigsäuremethylester, Natriumäthylat u. s. w. (WISLICENUS, GROSSMANN, *A.* **277**, 381). — Oel. Kp_{22}: 130°. Kp_{16}: 124°. — $Na.C_7H_9O_5$. Nädelchen (aus Holzgeist). — $Cu(C_7H_9O_5)_2$. Kleine, grüne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°.

Diisoamylester $C_{14}H_{24}O_5 = (CO_2.C_5H_{11})CO.CH_2.CO_2.C_5H_{11}$. *B.* Wie bei dem Diäthylester (WISLICENUS, GROSSMANN, *A.* **277**, 379). — Oel. Kp_{23}: 167°. — $Na.C_{14}H_{23}O_5$. Nädelchen (aus Aether). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. — $Cu(C_{14}H_{23}O_5)_2$. Grüne, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—85°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

* **Bromoxalessigsäurediäthylester** $C_8H_{11}O_5Br = C_4HBrO_5(C_2H_5)_2$ (*S. 762*). *B.* Man versetzt 10,9 g Oxyfumarsäurediäthylesteracetat $(CO_2.C_2H_5).C(O.C_2H_3O):CH.CO_2.C_2H_5$ (s. S. 416) bei — 15° mit 8,3 g Brom (NEF, *A.* **276**, 219).

Aethoxylmaleïnsäure $C_6H_8O_5 = CO_2H.CH:C(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Acetylendicarbonsäurediäthylester beim Versetzen einer Lösung von 60 g Dibrombernsteinsäurediäthylester in 60 g absolutem Alkohol mit einer Lösung von 8,3 g Natrium in absolutem Alkohol (PUM, *M.* **14**, 492). — Syrup, der im Vacuum über Schwefelsäure allmählich zu mikroskopischen Nadeln erstarrt. Schmelzp.: 144—147°. Aeusserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_6H_7O_5$. Blätter.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (PUM). — Oel.

Aethoxyfumarsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5.CO_2.CH:C(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Silberoxalessigsäureester in überschüssiges C_2H_5J (NEF, *A.* **276**, 227). — Oel. Kp_{16}: 136°. D^{22}: 1,06. Unlöslich in Natronlauge. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ keine Färbung. Liefert ein Dibromid.

Oxyfumar-(oder Oxymaleïn-)säurediäthylesteracetat $C_{10}H_{14}O_6 = C_2H_5.O_2C.CH:C(O.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ *siehe Spl. zu S. 819.*

2) ***Oxymethylenmalonsäure, Oxyäthylendicarbonsäure, 2-Methylsäure-Propen(2)-ol(3)-Säure(1)*** $CH(OH):C(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Aminoäthylendicarbonsäureester mit Barytwasser (RUHEMANN, MORELL, *Soc.* **59**, 749). Dieselbe Säure scheint beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Dicarboxylglutaconsäureester mit 4 Mol.-Gew. Barythydratlösung (von 10%) zu entstehen (BOLAM, *B.* **27**, 3061). — $Ba.C_4H_2O_5$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R., M.).

Diäthylester $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5O.CO.C(:CH.OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenmalonsäureester (s. u.) durch alkoholisches Kali bei 0° und Versetzen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 78). — Farbloses Oel. Kp: 217—219° (fast ohne Zersetzung). Kp_{12}: 107—109°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in wässerigen Alkalicarbonaten. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 954. Alkoholische Lösung mit $FeCl_3$: dunkelorangeroth. Wird durch Alkalien in Malonsäure und Ameisensäure gespalten. — $K.C_8H_{11}O_5$. Farblose Prismen aus heissem Alkohol. — $Ba(C_8H_{11}O_5)_2$. Weisse Täfelchen. — $Cu(C_8H_{11}O_5)_2 + H_2O$. Hellgrüne Blättchen aus heissem wässerigem Alkohol. Schmelzp.: 119° bezw. wasserfrei Schmelzp.: 138°.

Methoxymethylenmalonsäuredimethylester $C_7H_{10}O_5 = CH_3O.CO.C(:CH.OCH_3).CO.OCH_3$. Farblose Nadelbüschel aus Essigäther-Ligroïn. Schmelzp.: 46°. Kp_{20}: 167° (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 78).

Aethoxymethylenmalonsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5O.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäureester, $CH(OC_2H_5)_3$ und Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* **26**, 2731). Durch Kochen (11—12 Stunden) von Malonsäureester (100 g), Orthoameisenäther (93 g), Essigsäureanhydrid (128 g) und Chlorzink (7 g) (CLAISEN. HAASE, *A.* **297**, 75). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 279—281° unter geringer Zersetzung. D^{15}: 1,0855. Unlöslich in Wasser. Giebt mit conc. wässerigen Ammoniak nach kurzem Schütteln Aminomethylenmalonsäureester. Wird von Wasser kaum, von alkoholischem Kali aber schon in der Kälte zu Oxymethylenmalonsäureester verseift. Giebt mit Hydroxylamin Isoxazolon-β-Carbonsäureester (S. 289). Hydrazinhydrat erzeugt Hydrazodimethylendimalonsäureester $[(CO_2.C_2H_5)_2.C:CH.NH—]_2$.

2. * Säuren $C_5H_6O_5$ (*S. 762—765*).

1) ****Methyloxalessigsäure, Oxalpropionsäure, Methylbutanondisäure*** $CO_2H.CO.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 762*) bezw. ***Methylbutenoldisäure, Oxycitra(mesa)consäure*** $CO_2H.C(OH):C(CH_3).CO_2H$.

***Diäthylester** $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5O.CO.C(OH):C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (S. 762) (vgl. DRUDE, *B.* **30**, 952). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 952. Absorbirt sehr stark elektrische Schwingungen (D.). Zerfällt bei der Destillation in

CO und Methylmalonsäureester. Geht bei der Einwirkung von NH_3 in Amidocitraconsäureimid über (WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* **31**, 194).

Aethoxycitraconsäure $C_7H_{10}O_5 = CO_2H.C(CH_3):C(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch 4%ige Kalilauge aus ihrem Ester (s. u.) (LEIGHTON, *Am.* **20**, 143). — Oel. — $Ba.C_7H_8O_5 + H_2O$. — Pb- und Ag-Salz unlöslich, die übrigen Salze leicht löslich.

Aethoxycitraconsäureäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5.CO_2.C(CH_3):C(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Natriumäthylat aus Citradibrombrenzweinsäureester (LEIGHTON, *Am.* **20**, 145). — Oel. Kp_{15}: 140°. Durch 10%ige Schwefelsäure in der Wärme entsteht Propionylameisensäure, durch Natriumäthylat Diäthoxybrenzweinsäureester.

3) * ***Oxycitraconsäure*** $C_5H_6O_5 + H_2O = CH_3.C(CO_2H).CH.CO_2H + H_2O(?)$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) (*S. 762*). *B.* Aus Citradibrombrenzweinsäure durch Zersetzung mit einem grossen Sodaüberschuss (10 Mol.-Gew.) (neben HBr, CO_2, Brommethacrylsäure und Propionaldehyd) (SSEMENOW, *Ж.* **31**, 296; *C.* **1899** I, 1205).

Aethoxycitraconsäure *s. oben.*

5) * ***Acetessigkohlensäure*** $CH_3.C(O.CO_2H):CH.CO_2H$ (*S. 763*). * **Diäthylester** $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$. {*B.* . . . . Natriumacetessigester . . . . Chlorameisensäureester (CLAISEN, ..., NEF . . .}, MICHAEL, *Am.* **14**, 487. — Kp_{20}: 136°. Neutral. Liefert mit Brom ein unbeständiges Additionsproduct (NEF, *A.* **276**, 213).

6) * ***Acetylmalonsäure, 2-Methylsäure-Butanon(3)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H)_2$ (*S. 763*).

Dimethylester $C_7H_{10}O_5 = C_5H_4O_5(CH_3)_2$. Mol. Verbrennungswärme: 753,2 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029).

* **Diäthylester** $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 763*). {*B.* Aus Natriummalonsäureester und Acetylchlorid, . . . (LANG, . . .; MICHAEL . . .; NEF}; MICHAEL, *Am.* **14**, 495). — Kp_{17}: 120° (M.). D^4: 1,1079. D^{15}: 1,0976. D^{25}: 1,0899. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,40 (PERKIN, *Soc.* **65**, 826). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 142.

S. 763, Z. 27 v. u. statt: „Acetessigsäureäthylester" lies: „Kupferacetessigester" und statt: „Acetylchlorid" lies: „Chlorameisensäureester."

Oxim des Monoäthylesters $C_7H_{11}O_5N = CH_3.C(N.OH).CH<{CO_2H \atop CO_2.C_2H_5}$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148° (HANTZSCH, MIOLATI, *B.* **26**, 1691).

7) * ***Acetondicarbonsäure, Pentanon(3)-Disäure*** $CO(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 763*). {*B.* . . . . Citronensäure . . . . Vitriolöl . . . . (v. PECHMANN, *B.* **17**, 2543)} D.R.P. 32245, *Frdl.* **I**, 216). *B.* Tritt als intermediäres Product der freiwilligen Zersetzung von Calciumtrisaccharat auf (LIPPMANN, *B.* **26**, 3058). — *Darst.* Man erwärmt 500 g gepulverte Citronensäure mit 1000 g rauchender Schwefelsäure (von 15% SO_3) 1/4 Stunde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der CO-Entwickelung, kühlt ab und giebt 500 g Eis zu (JERDAN, *Soc.* **75**, 809 Anm.). Man erhält den Aethylester beim Eingiessen der Reactionsproducte aus Citronensäure und Schwefelsäure in stark gekühlten absoluten Alkohol (PINNER, *B.* **28**, 280).

Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Brom entsteht Tetrabrom- und Pentabromaceton (LEDERER, D.R.P. 98009; *C.* **1898** II, 742; BERGESIO, SABBATANI, *C.* **1899** I, 596). Durch Behandlung mit Jod in wässeriger Lösung bei Gegenwart von HJ bindenden Substanzen entstehen Jodderivate des Acetons (L., D.R.P. 95440; *C.* **1898** I, 811). Beim Kochen der freien Säure mit wässeriger Jodsäurelösung entsteht s-Tetrajodaceton (ANGELI, LEVI, *G.* **23** II, 97). — Lässt man mit HCl-Gas gesättigte alkoholische Acetondicarbonsäurelösungen mehrere Wochen stehen, so erhält man, neben 40—50% Acetondicarbonsäurediäthylester, 25—30% Orcintricarbonsäureester. {Natrium erzeugt} aus dem Acetondicarbonsäureester {Dioxyphenylessigdicarbonsäureester} (s. Hptw. Bd. II, S. 2070), bei Gegenwart von etwas Alkohol dagegen den Aethylester $C_{12}H_{10}O_7$ des Lactons der Trioxybenzoylessig-m-Carbonsäure (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 2070) (v. PECHMANN, WOLMAN, *B.* **31**, 2014). Beide Substanzen entstehen reichlich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des Acetondicarbonsäureesters in Gegenwart von geringen Mengen gewisser Metalle oder Metalloxyde (JERDAN, *Soc.* **71**, 1106; **75**, 809). — Die freie Säure liefert mit Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid) Dehydracetcarbonsäure (Spl. zu S. 848). — Condensation mit Natriumäthylat und Bernsteinsäureester: RIMINI, *G.* **26** II, 378; JERDAN, *Soc.* **75**, 809 Anm. Mit Oxalessigsäureester + Natriumäthylat entsteht Triketopentamethylendicarbonsäureester $C_7H_2O_7(C_2H_5)_2$. — Beim Behandeln des Diäthylesters mit Acetaldehyd + HCl-Gas entsteht Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester, mit Benzaldehyd + HCl-Gas entsteht Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureester (s. Spl. zu Bd. III, S. 737) (PETRENKO-KRISCHENKO, PLOTNIKOW, *B.* **30**, 2802). Condensation mit Substitutionsproducten

des Benzaldehyds: Petrenko-Krischenko, *B.* **31**, 1508; **32**, 809. — Bei der Einwirkung von Chloraceton und NH_3 auf den Diäthylester entsteht 2-Methylfurfuran-4-Essig-3-Carbonsäurediäthylester, neben nur geringen Mengen von Pyrrolderivaten (Feist, Molz, *B.* **32**, 1766). — S. weitere Umsetzungen unter „Diäthylester". — Verhalten im Thierkörper: Sabbatani, *C.* **1899** II, 22.

$Hg.C_5H_4O_5 + SO_4<^{HgO}_{HgO}>Hg$. *B.* Beim Erhitzen von wässerigen Lösungen der Säure mit $HgSO_4$ (Deniges, *C. r.* **128**, 680). — Weisse Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in HCl. Die Verbindung ist geeignet zum Nachweis sehr geringer Mengen (1—2 mg in 1 L. Wasser) der Säure.

* **Diäthylester** $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 764*). *B.* Durch Destillation von rohem Acetontricarbonester unter vermindertem Druck (Willstätter, *B.* **32**, 1283). — Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 142. Rauchende Salpetersäure erzeugt das Peroxyd $C_9H_{10}O_7N_2$ des Diisonitrosoacetondicarbonsäurediäthylesters (s. u.). Das Dinatriumsalz des Esters wird von J in p-Diketohexamethylentetracarbonsäureäthylester und weiterhin in Hydrochinontetracarbonsäureäthylester umgewandelt (v. Pechmann, Wolmann, *B.* **30**, 2570). Ueber die Einwirkung von Orthoameisensäureester bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid vgl. Errera, *B.* **31**, 1682. Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin Monobenzaldiacetondicarbonsäuretetraäthylester. Verhalten gegen Benzalanilin: Schiff, *B.* **31**, 1390.

Diisobutylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_5H_4O_5[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Kp_{120}: 220° (Petrenko, Arzibaschew, *B.* **29**, 2053). PCl_5 erzeugt β-Chlorglutaconsäureester.

* **Verbindung** $C_9H_{16}O_4NCl$ (*S. 764*); *vgl. Imidoäther* $C_9H_{16}O_4NCl$, *Hptw. Bd. I, S. 1223, Z. 1 v. o. und Spl. dazu.*

Tetrachloracetondicarbonsäure $C_5H_2O_5Cl_4 = CO(CCl_2.CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_9H_{10}O_5Cl_4 = C_5Cl_4O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Cl in Acetondicarbonsäureäthylester unter Erwärmen auf dem Wasserbade gegen Ende der Reaction (Dootson, *Soc.* **75**, 169). — Grosse, glänzende Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 30° bis 30,5°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform, CS_2, Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Wässerige Kalilauge wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme unter Bildung von Alkohol und Oxalsäure. Alkoholisches KOH spaltet in Dichlormalonsäure und Dichloressigsäure. Wässeriges Ammoniak wirkt ganz analog unter Bildung der entsprechenden Amine.

Diisonitrosoacetondicarbonsäurediäthylesterperoxyd $C_9H_{10}O_7N_2 = (C_2H_5.CO_2).C.CO.C.CO_2.C_2H_5$ / NO.ON . *B.* Man tröpfelt 30 g Salpetersäure (dargestellt durch Einleiten von 20—25% N_2O_3 in rothe, rauchende Salpetersäure) bei 0° in 20 g rohen, aber alkoholfreien Acetondicarbonsäurediäthylester und lässt 20 Minuten bei 0° stehen (Henry, Pechmann, *B.* **26**, 1001). Man giesst in Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. — Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn, unzersetzt löslich in Vitriolöl. Zerfällt durch verdünnte Natronlauge in Oxyisoxazoldicarbonsäureester $C_9H_{11}NO_6$ (Hptw. Bd. I, S. 764) und N_2O_3. Reductionsmittel erzeugen Oxyazoxazindicarbonsäurediäthylester $C(OH)<^{C(CO_2.C_2H_5).NH}_{C(CO_2.C_2H_5):N}>O$ (Hptw. Bd. IV, S. 545).

8) ***β-Oxyglutaconsäure, Penten(2)-ol(3)-Disäure*** (Enolform der Acetondicarbonsäure) $CO_2H.CH_2.C(OH):CH.CO_2H$.

β-Aethoxyglutaconsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CO_2(C_2H_5).CH_2.C(OC_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäureester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid (Höchster Farbwerke D.R.P. 80 739, *Frdl.* **IV**, 1314). — Kp_{11}: 146—147°.

9) ***Formylbernsteinsäure, 2-Methylsäure-Butanal(1)-Säure(4)*** $CHO.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ oder ***2-Methylsäure-Buten(1)-ol(1)-Säure(4)*** $CH(OH):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (vgl. auch Oxyitaconsäure, Hptw. S. 762). **Dimethylester** $C_7H_{10}O_5 = C_5H_4O_5(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Ameisensäure-Methylester und Bernsteinsäure-Dimethylester (Rothenburg, *J. pr.* [2] **51**, 144). — Kp_{24}: 126°.

Diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus je 1 Mol.-Gew. Ameisensäureester und Bernsteinsäureester auf 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (bei 200° getrocknet), vertheilt in wasserfreiem Aether (Anderlini, Borisi, *G.* **22** II, 440; Wislicenus, *B.* **27**, 3186). — Flüssig. Kp_{16}: 125—126°. Kp_{10}: 115—116° (A., B.). Kp_{24}: 137° (Rothenburg). Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. Liefert bei der Reduction Itamalsäureäthylester (S. 360). Liefert mit N_2H_4 Pyridazolon(4)-Carbonsäureester $C_5H_5N_2O_3.C_2H_5$. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder ver-

dünnter Schwefelsäure in Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure. — $Cu(C_9H_{13}O_5)_2$. Schmelzp.: 134—136° (W., *B.* **27**, 3186).

10) ***Aethylalmalonsäure, 2-Methylsäure-Butanal(4)-Säure(1)*** $CHO.CH_2.CH(CO_2H)_2$.

Acetalylmalonsäure $C_9H_{16}O_6 = (C_2H_5O)_2CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Einwirkung von Bromacetal auf Natriummalonsäureester in Alkohol bei 130—140° und liefert durch Verseifung mit alkoholischem Kali die freie Säure (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* **75**, 13, 15). — Die freie Säure ist sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erhitzen unter Entweichen von CO_2 und Bildung von β-Aldehydopropionsäure (S. 240). — $Ag_2.C_9H_{14}O_6$. Weisser Niederschlag.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_6 = C_9H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. Farbloses Oel. Kp_{15}: 151—154°. Kp_{26}: 166—168°.

11) ***Säure*** $C_5H_6O_5 + H_2O$. *Darst.* Man lässt 10 g Brenztraubensäure allmählich zu 10 g fein gepulvertem Cyankalium fliessen, fügt dann unter Kühlung 12 ccm rauchende Salzsäure hinzu, giesst das Gemisch in eine Lösung von 20 g Barythydrat in 250 ccm Wasser und kocht mehrere Tage lang bis zum völligen Verjagen sämmtlichen Ammoniaks (PUSCH, *Ar.* **232**, 210; vgl. BÖTTINGER, *B.* **17**, 144; vgl. auch POMMEREHNE, *Ar.* **237**, 161). — Rhomboëderähnliche Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 95°; 162° (wasserfrei, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_5 + 2H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

2. * Säuren $C_6H_8O_5$ (*S. 765—766*).

2) * ***Aethyloxalessigsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2)-Säure(1)*** $CO_2H.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 765*). * Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 765*). Spaltet sich bei der Destillation in Aethylmalonsäurediäthylester und CO (WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* **31**, 194).

3) * ***Propionylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentanon(3)-Säure(1)*** $C_2H_5.CO.CH(CO_2H)_2$ (*S. 765*). * Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 765*). $Na.C_{10}H_{15}O_5$. Krystallinisch (MICHAEL, *Am.* **14**, 513).

4) * ***Methylacetondicarbonsäure, 2-Methyl-Pentanon(3)-Disäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 765*). * Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 765*). Wird von PCl_5 leicht angegriffen (PETRENKO, PISSARJEWSKI, HERSCHKOWITSCH, *A.* **289**, 55). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht der Aethylester einer Säure $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (Hptw. Bd. IV, S. 546).

5) * ***Säure*** $CH_3.C(O.CO_2H):C(CH_3).CO_2H$ *ist hier zu streichen. Vgl. S. 242, Nr. 6.*

6) * ***Acetylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2)-Säure(5)*** $CO_2H.CH(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$ (*S. 765*). * Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 765*). *Darst.* Man trägt rasch Acetessigester und darauf Monochloressigester in Natriumäthylat ein und kocht 2 Stunden lang (FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 67). Man verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, extrahirt mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug, verseift den Rückstand und fractionirt dann im Vacuum. — Durch Eindampfen von 65 g Acetessigester mit einer alkoholischen Lösung von 11,5 g Natrium im Vacuum und Kochen des Rückstandes mit Benzol und 62 g Chloressigester (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 330). — Kp_8: 133—134° (R., H.); Kp_{50}: 180—183° (F., SP.). D^{16}_{16}: 1,087. n_D: 1,438. Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid eine deutliche rothviolette Färbung (im Gegensatz zu den früheren Angaben). Spaltet bei längerem Kochen Alkohol ab (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1164). Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam + Alkohol Methylparaconsäure (S. 360). Liefert beim Eintragen der berechneten Menge Brom Dibromacetbernsteinsäureester, welcher durch Erhitzen mit $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ in Aconitsäure übergeht (CONRAD, *B.* **32**, 1007). Beim Kochen mit Anilin entsteht Diphenylcarbamid (R., H.).

Bromacetbernsteinsäurediäthylester $C_{10}H_{15}O_5Br = CH_2Br.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von Acetbernsteinsäureester in Chloroform mit Brom (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 333). — Oel. D^{15}_{15}: 1,3854. Giebt bei der Destillation unter vermindertem Druck Carbotetrinsäureäthylester $C_8H_{10}O_5$.

9) ***Oxalbuttersäure, 3-Methyl-Pentanon(2)-Disäure*** $CO_2H.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. Anhydrid $C_6H_6O_4 = CH_3.C\langle{}^{CH_2.CO}_{C(CO_2H).O}\rangle$. *B.* Durch Reduction von Oxalbrombuttersäureanhydrid (s. u.) mit Natriumamalgam (FEIST, *B.* **26**, 763). — Schmelzp.: 141°.

Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Beim Stehen mit $NH_3O.HCl$ und Soda wird ein bei 195° schmelzender Körper $C_8H_6O_4$ gebildet.

Oxalbrombuttersäure, 4-Brom-3-Methyl-Pentanon(2)-Disäure $C_6H_7O_5Br = CO_2H.CO.CH(CH_3).CHBr.CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Anhydrid beim Versetzen von s-Methyltrimethenyldicarbonsäure $C_6H_6O_4$ (S. 348) mit Bromwasser in der Kälte (Feist, *B.* **26**, 762). Die Säure wird der Lösung durch Aether entzogen. — Schmelzp.: 138—139° (unter stürmischer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_6H_5O_4Br = CH_3.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H).O}{CHBr\quad CO}$. *B.* Siehe die Säure (Feist, *B.* **26**, 762). — Glitzernde Krystalle. Schmelzp.: 168°.

10) ***Dimethyloxalessigsäure, Oxalisobuttersäure, Dimethyl-Butanondisäure*** $CO_2H.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5O_2C.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$. *Darst.* Man fügt einen grossen Ueberschuss von CH_3J zu dem rohen, aus Oxalester, trockenem Na-Aethylat und Propionsäureester in Aether erhaltenen Methyloxalessigester; nach mehreren Wochen schüttelt man das Reactionsgemisch, in welchem sich NaJ und viel Na-Methyloxalessigester ausgeschieden haben, so lange mit Wasser und kleinen Mengen verdünnter Natronlauge, bis eine Probe der ätherischen Lösung mit $FeCl_3$ keine Reaction mehr giebt, destillirt nun den Aether ab und fractionirt den Rückstand. Ausbeute gering (Wislicenus, Kiesewetter, *B.* **31**, 197). — Flüssig. Kp_{20-23}: 130—136°. Kp_{760}: 225—230° (ohne Abspaltung von CO). Giebt mit $FeCl_3$ keine Reaction; bei der Einwirkung alkoholischer Natronlauge werden oxalsaures und isobuttersaures Na erhalten. Bei der Einwirkung von NH_3 und Anilin entstehen die Amide bezw. Anilide der Oxalsäure und Isobuttersäure.

11) ***Acetylmethylmalonsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Butanonsäure(1)*** $CH_3.CO.C(CH_3)(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Methylmalonsäureester und Acetylchlorid (Michael, *Am.* **14**, 510). — Flüssig. Kp_{20}: 131° bis 131,5° (corr.). Wird von Natriumäthylat in Aethylacetat und Methylmalonsäureester zerlegt. Freies Phenylhydrazin erzeugt sofort Acetylphenylhydrazid.

12) ***2-Methyl-2-Methylsäure-Butanal(4)-Säure(1)*** $CHO.CH_2.CH(CH_3)(CO_2H)_2$.

Acetalylmethylmalonsäure $C_{10}H_{18}O_6 = (C_2H_5O)_2CH.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des aus Bromacetal und Natriummethylmalonsäureester gebildeten Esters (Perkin jun., Sprankling, *Soc.* **75**, 19). — Farbloser, in Wasser leicht löslicher Syrup. Beim Erhitzen entsteht Methylbutanalsäure (S. 242). — $Ag_2.C_{10}H_{16}O_6$. Amorphes Pulver, welches sich am Lichte dunkel färbt.

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_6 = C_{10}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{20}: 165° (P., Spr.).

3. *Säuren $C_7H_{10}O_5$ (*S. 766—769*).

1) ****Hydrochelidonsäure, Heptanon(4)-Disäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 766*). {Das Anhydrid entsteht, neben Bernsteinsäureanhydrid, bei 5—6-stdg. Kochen von Bernsteinsäure (Volhard, *A.* **253**, 206)}; vgl. auch Fittig, *B.* **30**, 2149.

2) ****α-Acetylglutarsäure, 3-Methylsäure-Hexanon(2)-Säure(6)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 767*). *Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 767*). *B.* Man versetzt Natriumäthylat (11,5 g Natrium in 125 ccm absolutem Alkohol) mit 70 g Acetessigsäureester, dann mit 50 g Acrylsäureester, lässt 24 Stunden stehen, erhitzt auf 100°, säuert mit verdünnter Essigsäure an, destillirt den Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird im Vacuum destillirt (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 317). — Kp_{125}: 219—222° (Baldracco, *J. pr.* [2] **49**, 197). Kp_{30}: 174° bis 177° (V., Kn.). — HNO_2 erzeugt Hexanon(5)-Oxim(4)-Säure(1) (S. 243). Bei der Reduction mit Natriumamalgam + Alkohol entsteht 3-Methylsäure-Hexanol(2)-Säure(6).

4) ****Aethylacetondicarbonsäure, 3-Methylsäure-Hexanon(4)-Säure(6)*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 767*). *Diäthylester (*S. 767*). Wird von PCl_5 leicht angegriffen (Petrenko, Pissarjewski, Herschkowitsch, *A.* **289**, 55).

5) *Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene Säure ist* ***Acetonylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*β-Acetylglutarsäure siehe unten sub Nr. 14*). *B.* Beim Kochen bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung von 1 Mol.-Gew. α-Acettricarballylsäureester mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,11) (Emery, *J. pr.* [2] **53**, 304). Beim Kochen von Acetonylcarboxybernsteinsäureester mit Salzsäure (E., *J. pr.* [2] **53**, 311). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 107°. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und das Anhydrid $C_7H_8O_4$ (s. u.). — $Ba.C_7H_8O_5$ (über Schwefelsäure). Warzen.

Anhydrid $C_7H_8O_4$. *B.* Bei der Destillation von Acetonylbernsteinsäure im Vacuum (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 305). — Kleine Prismen (aus wenig $CHCl_3 + CS_2$). Schmelzp.: 95°. Kp_{12}: gegen 200°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in CS_2.

7) *β-**Methylacetobernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanon(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 768*). Ihr Ba-Salz $Ba.C_7H_8O_5$ entsteht durch Barytwasser in der Kälte aus Methylketolactonsäure (s. u.) (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1163).

S. 768, Z. 11 v. o. statt: „242" lies: „142".

*Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 768*). Kp: 242—244°. Spaltet bei der Destillation Alkohol ab und geht in Methylketolactonsäureester $C_9H_{12}O_4$ über (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1162).

Anhydrid, Methylketolactonsäure $C_7H_8O_4$ = $\begin{array}{l} CO_2H.C \quad\quad C.CH_3 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad > O \\ CH(CH_3).CO \end{array}$. *B.* Aus ihrem Aethylester, welcher durch Destillation von *β*-Methylacetobernsteinsäureester entsteht, durch Verseifen mit Salzsäure (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1162). — Schmelzp.: 176°. — $Ba(C_7H_7O_4)_2$. Leicht zersetzlich.

14) ***β-Acetylglutarsäure, 3-Aethanoyl-Pentandisäure*** $CH_3.CO.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Man kocht das Anhydrid (s. u.) mehrere Stunden lang mit Wasser (EMERY, *A.* **295**, 103). — Zerfliessliche Warzen. Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und $CHCl_3$. Geht beim Eindampfen mit starker Salzsäure zum Theil in das Anhydrid über. Wird von HJ zu Aethylglutarsäure reducirt. — Salze (EMERY, *A.* **295**, 108). $Na.C_7H_9O_5$. Warzen. — $Na_2.C_7H_8O_5$. Krystalle. — $K.C_7H_9O_5$. Feine Nadeln. — $Mg.C_7H_8O_5$ (bei 100°). Warzen. — $Sr.C_7H_8O_5 + 2H_2O$. Warzen. — $Ba.C_7H_8O_5 + H_2O$. Warzen; krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit $3H_2O$. — $Cu.C_7H_8O_5$ (bei 100°). Blaugrüne Krystallchen. — *$Ag_2.C_7H_8O_5$. Gelatinöser Niederschlag. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid, Ketodilacton $C_7H_8O_4$ = $\begin{array}{l} CH_2.CO.O \\ CH-C \diagup \!\!\! \diagdown CH_3 \\ CH_2.CO.O \end{array}$. *B.* Beim Kochen von *β*-Acettricarballylsäureäthylester mit mässig conc. Salzsäure (EMERY, *A.* **295**, 104). Beim Erhitzen von Tricarballylsäure oder tricarballylsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° (FITTIG, ROTH, GATHRIE, *B.* **30**, 2145). — Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Prismen (aus $CHCl_3 + CS_2$) (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 306). Schmelzp.: 102° (E.); 98° (F., R., G.). Kp_{12}: 205°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Ligroïn und CS_2.

Methylester $C_8H_{12}O_5 = C_7H_9O_5.CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Natriummethylat und 1 Mol.-Gew. Anhydrid (EMERY, *A.* **295**, 106). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 99°. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in CH_3OH und das Anhydrid.

Dimethylester $C_9H_{14}O_5 = C_7H_8O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl-Gas (EMERY, *A.* **295**, 105). — Kp_{12}: 144° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,1441. Reagirt nicht mit Anilin.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ (EMERY, *A.* **295**, 106). — Kp_{11-12}: 154° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,0798.

15) ***Acetyläthylmalonsäure, 3, 3-Dimethylsäure-Pentanon(2)*** $CH_3.CO.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_3$. Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Aethylmalonsäureester und Acetylchlorid (MICHAEL, *Am.* **14**, 503). — Flüssig. Kp_{20}: 137—137,5°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 142. Zerfällt beim Schütteln mit Kalilauge in Essigsäure und Aethylmalonsäureester. Analog wirkt freies Phenylhydrazin.

16) ***Isobutyrylmalonsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Pentanon(3)-Säure(5)*** $(CH_3)_2CH.CO.CH(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und Isobutyrylchlorid (KNOEVENAGEL, FABER, *B.* **31**, 2770). — Oel. Kp_{10}: 126—127°. Kp_{14}: 133—134°.

17) ***Isodiaterebilensäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-ol(1)-Säure(5)*** $CH_2(OH).C(CH_3):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, Isoterebilensäure $C_7H_8O_4$ = $\begin{array}{l} CH_2.C(CH_3):C.CH_2.CO_2H \\ O \text{———} CO \end{array}$? (vgl. FITTIG, *A.* 304, 140). *B.* Durch langes Kochen von Isoheptodilacton (S. 401) mit Wasser (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 234). — Tafelförmige, monosymmetrische Krystalle. Schmelzp.: 118—119°. Geht durch Reduction mit Natriumamalgam in Isoterebinsäure (S. 365) über. — $Ca(C_7H_7O_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Federförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_7O_4)_2 + H_2O$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_7O_4$. Nadeln aus Wasser.

5. *Säuren $C_8H_{12}O_5$ (*S. 769—770*).

2) *β-Aethylacetbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexanon(2)* $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).C_2H_5$ (*S. 769*). *Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 769*). *B.* Aus Natriumacetessigsäureester und α-Brombuttersäureester (Bischoff, *B.* 29, 979). Kp: 255—260°.

*Säure $C_8H_{12}O_5$ aus der Ketolactonsäure $C_8H_{10}O_4$ (*S. 769, Z. 2 v. u.*). — Ba. $C_8H_{10}O_5$ (Sprankling, *Soc.* 71, 1160).

7) *α-Acetyladipinsäure, 3-Methylsäure-Heptanon(2)-Säure(7)* $CH_3.CO.CH(CO_2H).(CH_2)_3.CO_2H$. Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ-Chlorbuttersäureester und Kaliumacetessigester (Fichter, Gully, *B.* 30, 2047). — Kp_{12}: 160°. Giebt bei der Ketonspaltung ω-Acetylvaleriansäure, bei der Säurespaltung Adipinsäure und Essigsäure. Wird von Natriumamalgam in wässeriger alkoholischer Lösung zu α-Oxäthyladipinsäure (S. 366) reducirt.

8) *Balbiano's Säure aus Camphersäure, Glycidsäure der 2,3,3-Trimethylpentandiol(2,4)-Disäure* $CO_2H.CH.C(CH_3)_2.C(CH_3).CO_2H$ (nach Balbiano), *2,3,3-*
└── O ──┘

Trimethylpentanon(4)-Disäure $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO.CO_2H$ (nach Tiemann).

a) *Racemische Modification. B.* Entsteht als Hauptproduct der Oxydation von Camphersäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Balbiano, *B.* 25 Ref., 640; 27 Ref., 78; *B.* 30, 293; *G.* 29 II, 509; Mahla, Tiemann, *B.* 28, 2157). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigester, schwer in $CHCl_3$. Zerfällt beim Erhitzen auf 170—220° in CO, Wasser, Trimethylbernsteinsäureanhydrid und Isobuttersäure. Bei der Reduction mit HJ entsteht 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)Säure(5) (S. 367) und 2,3,3-Trimethylpentandisäure (B., *R. A. L.* [5] 8 I, 422). Wird durch Aluminiumamalgam nicht verändert. Ihr Aethylester reagirt weder mit p-Bromphenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin (B., *B.* 30, 293). Wird nach Einwirkung von Phosphorhalogeniden und darauffolgender Behandlung mit Wasser zum grossen Theil unverändert zurückerhalten und nur zum Theil in Trimethylbernsteinsäure übergeführt (B., *G.* 29 II, 545). Wird bei 130—140° durch HCl nicht verändert, durch HBr dagegen in Trimethylbernsteinsäure und Kohlenoxyd zerlegt. Wird durch Essigsäureanhydrid in ein amorphes Anhydrid (s. u.) verwandelt. Addirt HCN nicht (B., *R. A. L.* [5] 6 II, 3; *B.* 30, 1901). Kann durch das Chininsalz in optisch active Formen gespalten werden (B., *B.* 32, 1021). — $NH_4.C_8H_{11}O_5$. *B.* Beim Erhitzen des neutralen Salzes auf 100° (M., T.). — $(NH_4)_2C_8H_{10}O_5$. Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). — $Na_2.C_8H_{10}O_5$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_8H_{10}O_5 + 2H_2O$. — $Ba.C_8H_{10}O_5 + H_2O$. — $Ag_2.C_8H_{10}O_5$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_8H_{10}O_5(CH_3)_2$. Dickflüssig. Kp_{20}: 164—165°. D_{15}^{15}: 1,145 (Balbiano, *B.* 27, 2134; *G.* 29 II, 515). Einwirkung von Essigsäureanhydrid s. Balbiano: *B.* 27, 2135; Mahla, Tiemann, *B.* 28, 2162.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen einer mit HCl gesättigten alkoholischen Lösung der Säure (*B.*, *G.* 29 II, 516). — Flüssig. Kp_{70}: 189° bis 190°; Kp_{20}: 175—176°. D^{15}: 1,0781.

Anhydrid $C_8H_{10}O_4$ = CH.C(CH₃)₂.C.CH₃ (mit O-Brücke zwischen CH und C; CO—O—CO). *B.* Durch Essigsäureanhydrid aus der Säure (Balbiano, *R. A. L.* [5] 6 II, 3; *B.* 30, 1901). — Amorph. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Liefert mit β-Naphtylamin die entsprechende Naphtylamidsäure.

b) *Rechtsdrehende Modification. B.* Aus der racemischen Säure durch Krystallisation des Chininsalzes (Balbiano, *R. A. L.* [5] 8 I, 237; *B.* 32, 1017). — Schmelzp.: 119°. $[\alpha]_D$: +5,48° in 13%iger wässeriger Lösung. — Chininsalz $C_8H_{12}O_5.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Schmelzp.: 205—206°.

c) *Linksdrehende Modification. B.* Aus der racemischen Säure durch Krystallisation des Chininsalzes (Balbiano). — Schmelzp.: 117—119°. $[\alpha]_D$: −3,35° in 11%iger wässeriger Lösung.

9) **Cyclohexanol(1)-Dicarbonsäure(1,3)* siehe *Bd. II S. 1917.*

6. *Säuren $C_9H_{14}O_5$ (*S. 770*).

2) **αα'-Diäthylacetondicarbonsäure, 3,5-Dimethylsäure-Heptanon(4)* $CO_2H.CH(C_2H_5).CO.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 770*). *Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_9H_{12}O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 770*). Wird von PCl_5 leicht angegriffen (Petrenko, Pissarjewski, Herschkowitsch, *A.* 289, 55).

4) * ***Methyl-β-Aethylacetbernsteinsäure, 3-Methyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(2)*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C(CH_3.COCH_3).CO_2H$ (*S. 770*). *B.* Aus Natrium-Methylacetessigsäureester und α-Brombuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 976). — Kp: 275—280°.

6) ***Acetondipropionsäure, 2,6-Dimethyl-Heptanon(4)-Disäure*** $CO[CH_2.CH(CH_3).CO_2H]_2$. Anhydrid $C_9H_{12}O_4 = CO\!<\!\begin{matrix}CH_2CH(CH_3).CO\\CH_2CH(CH_3).CO\end{matrix}\!>\!O$ oder $C\!\begin{matrix}\diagup CH_2CH(CH_3).CO\\<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\\\diagdown CH_2CH(CH_3).CO\end{matrix}$.

B. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetondibrenztraubensäureanhydrid (S. 389) (DOEBNER, *B.* **31**, 686). — Schweissartig riechendes Oel.

Tetrabromid des Acetondibrenztraubensäureanhydrids $C_9H_8O_4Br_4$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen des Acetondibrenztraubensäureanhydrids mit Brom und Chloroform im Rohr auf 110° (DOEBNER, *B.* **31**, 686). — Sichelförmig gekrümmte Krystalle. Schmelzp.: 178°.

7) ***Tetramethylacetondicarbonsäure, 2,2,4,4-Tetramethyl-Pentanon(3)-Disäure*** $CO[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_9H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. Kp_{25}: 146° bis 152° (PETRENKO, PISSARJEWSKI, HERSCHKOWITSCH, *A.* 289, 56). Wird von PCl_5 auch bei 200° nicht verändert.

8) ***3-Aethylsäure-Heptanon(4)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CH_2.CO_2H)_2$.

Anhydrid, Ketodilacton $C_9H_{12}O_4 = CH\!\begin{matrix}\diagup CH_2.CO.O\diagdown\\ \quad\\ \diagdown CH_2.CO.O\diagup\end{matrix}\!C.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von tricarballylsaurem Natrium mit Buttersäureanhydrid auf 120—130° (FITTIG, GUTHRIE, *B.* **30**, 2145). — Schmelzp.: 55°.

9) ***α-Methyl-α'-Aethyl-α'-Acetbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Aethyl-3-Methylsäure-Pentanon(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.C(C_2H_5,CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_9H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumäthylacetessigsäureester und α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 979). — Kp: 270—275°.

10) ***α-Isopropyl-α'-Acetbernsteinsäure, 2-Methyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(5)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_9H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Bromisovaleriansäureester und Natriumacetessigester (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1163).

11) ***2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(4)-ol(3)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, Isobutylisaconsäure $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH.\underset{O}{CH}.CH:\underset{CO}{C}.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus der Bromisobutylisoparaconsäure (S. 369) beim Stehen mit Natronlauge (FITTIG, ERLENBACH, *A.* **304**, 320). Aus dem Dibromid der Isobutylaticonsäure (S. 309) durch Kochen mit Wasser oder Stehen mit Natronlauge (F., E.). — Farblose Krystalle aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in allen Solventien, ausser CS_2. Liefert durch Reduction Isobutylisoparaconsäure. — $Ca(C_9H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle aus Wasser. — $Ba(C_9H_{11}O_4)_2 + 4H_2O$. Dünne, rechteckige Tafeln. — $Ag.C_9H_{11}O_4$. Perlmutterglänzende Blättchen aus Wasser.

12) ***3,3-Dimethyl-2-Methylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CO_2H)_2$ (?). *B.* Aus dem Anhydrid $C_9H_{12}O_4$ (s. u.) durch Erwärmen mit Natronlauge, Ansäuern und Ausäthern (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 16). — Schmelzp.: gegen 96°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beständig gegen Permanganat. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Anhydrid über. — $Ag_2.C_9H_{12}O_5$. Krystallinisch.

Anhydrid $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2C - CH_2\\ \diagup \qquad \diagdown\\ CH.CO.O.C.CH_3\\ \diagdown \qquad \diagup\\ CO\,.\,O\end{matrix}$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Mesityloxyd (oder von Phoron) auf Natriummalonester (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 16). — Weisse Prismen oder Nadeln aus Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 135°. Löst sich allmählich in warmer Natronlauge.

13) ***Oxypinsäure*** $(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}CH.CO_2H\\ \quad >CH_2\\CH.CH(OH).CO_2H\end{matrix}$. *B.* Man lässt 30 g gepulverte Pinsäure (S. 340) mit 34,5 g PBr_3 2 Stunden in der Kälte stehen, tröpfelt dann 50 g Brom

hinzu, erhitzt 2—3 Stunden lang auf 100°, trägt das Product in siedendes Wasser ein, und schüttelt die heiss filtrirte Lösung mit Aether aus. Die nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges zurückbleibende Brompinsäure wird 3 Stunden lang mit 3 Mol.-Gew. $Ba(OH)_2$ und 5 Thln. Wasser gekocht (BAEYER, *B.* **29**, 328, 1908). — Prismen, dicke Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 193—194°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. PbO_2 erzeugt Norpinaldehydsäure $C_8H_{12}O_3$. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Norpinsäure (S. 338).

7. * Säuren $C_{10}H_{16}O_5$ (*S. 771—772*).

1) * ***α-Oxycamphersäure*** *ist zu streichen* (vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2151).

2) * ***β-Oxycamphersäure*** (*S. 771*). Constitution: $\begin{matrix}(CH_3)_2C.(OH,CO_2H).CH_2 \\ CH_3.C(CO_2H) \quad\quad CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2$ (BREDT, *B.* **26**, 3050); $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3).CH_2 \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2.C(OH)(CO_2H)\end{matrix}$ (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 69); $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH_2 \\ CH_3.C-CH_2 \\ CO_2H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH \\ CO_2H\end{matrix}$ (PERKIN, *Soc.* **73**, 815); $\begin{matrix}(CH_3)_2C - \quad CH_2 \\ | \quad\quad >CH_2 \\ CH_3.C \;—\; C.CO_2H \\ CO_2H \quad OH\end{matrix}$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 352); $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH.CO_2H \\ | \quad >CH_2 \\ CH_3.CH.C(OH)(CO_2H)\end{matrix}$ (MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2165).

* **Anhydrid, Camphansäure (w-Camphansäure)** $C_{10}H_{14}O_4 = CO_2H.C_8H_{13}\!<\!\begin{matrix}O \\ CO\end{matrix}$ (*S. 771*). a) * ***l-Camphansäure.*** *B.* Entsteht neben Lauronolsäure (S. 211) {beim Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (*A.* **163**, *333*)} oder besser mit Sodalösung (ASCHAN, *B.* **27**, 3506). Durch Einwirkung von Soda auf linksdrehendes Chlorcamphersäureanhydrid (S. 342) (A., *Acta Soc. Sc. Fennic.* **XXI**, Nr. 5). — *Darst.* Durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid (S. 342) mit Kaliumacetat in Eisessig (A., *Acta*). — Krystallisirt aus absolutem Aether wasserfrei in grossen Rhomboëdern. Schmelzp.: 199° (A., *A.* **290**, 187); 200—201°. Ist in wasserhaltigem Zustande mit Wasserdampf flüchtig. $[\alpha]_j$: — 7,15° in alkoholischer Lösung (p: 9,8). Zerfällt beim Destilliren im CO_2-Strome in Lauronolsäure, Campholacton (S. 248) und Laurolen C_8H_{14} (S. 28, Nr. 7, 7). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Camphoronsäure (S. 408).

* **Aethylester** $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{13}O_4(C_2H_5)$ (*S. 771*). *Darst.* Man kocht eine alkoholische Lösung von 17 g Bromcamphersäureanhydrid 2 Stunden lang mit etwas KCN und Wasser (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1526). — Schmelzp.: 62°. Kp: 195—196° (A., S.). Liefert mit wässerigem NH_3 Camphansäureamid.

b) ***d-Camphansäure.*** *B.* Aus rechtsdrehendem Bromcamphersäureanhydrid (S. 343), Kaliumacetat und Eisessig (A.). — Schmelzp.: 200°. $[\alpha]_j$: + 7° in alkoholischer Lösung (p: 10). Gleicht im Uebrigen der l-Säure.

c) ***i-Camphansäure.*** *B.* Aus i-Bromcamphersäureanhydrid (S. 343), Kaliumacetat und Eisessig oder durch Vereinigung von l- und d-Camphansäure (A.). — Blätter mit schiefer Abstumpfung. Schmelzp.: 201—202°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig.

π-Brom-w-Camphansäure $C_{10}H_{13}O_4Br = \begin{matrix}CH_2 \text{———————} | \\ C(CO_2H).CH_2.C(CH_2Br)(CH_3).C.CH_3 \\ O \text{— — — — —} CO\end{matrix}$?. *B.* Am bequemsten durch Erhitzen der Lösung des Anhydrids der π-w-Dibromcamphersäure (S. 344) in Essigsäure (KIPPING, *Soc.* **75**, 138). — Durchscheinende, orthorhombische (POPE) Prismen. Schmelzp.: 176—177°.

Methylester $C_{11}H_{15}O_4Br = C_{10}H_{12}BrO_4.CH_3$. Rhombische (POPE) Prismen. Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Methylalkohol, kaltem Aether, ziemlich schwer in Petroleumäther.

3) *Durch Kochen von dibromsebacinsaurem Natrium mit Wasser entsteht Dioxysebacinsäure. Die von Claus und Steinkauler beschriebene* ***Oxysebaceïnsäure*** *konnte nicht wieder erhalten werden.* Vgl. WEGER, *B.* **27**, 1215.

4) * ***Cineolsäure*** $(CH_3)_2\overset{\ulcorner\text{———} O \text{———}\urcorner}{C.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.C}(CO_2H).CH_3$ (*S. 771*). Zersetzt sich beim

Erhitzen mit Wasser auf 160° in Cineolensäure (S. 273) und eine dieser isomeren Säure $C_9H_{16}O_3$ (Rupe, *C.* **1898** II, 1055).

5) ***α-Acetyl-α'-Isobutylbernsteinsäure, 2-Methyl-4,5-Dimethylsäure-Heptanon(6)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(C_4H_9).CO_2H$. Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen bis zu neutraler Reaction von 1 Mol.-Gew. α-Bromisobutylessigester mit 1 Mol.-Gew. Natriumacetessigester und absolutem Alkohol (Auwers, *A.* **292**, 239; Bentley, Perkin, *Soc.* **73**, 49). — Oel. Kp_{25}: 160° (B., P.). Kp_{20}: 161—163° (A.) Giebt bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure Isobutylbernsteinsäure, mit conc. Salzsäure hauptsächlich Isobutyllävulinsäure. Mit Vitriolöl entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$. *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen in der Kälte von 1 Thl. rohem α-Acetyl-α'-Isobutylbernsteinsäurediäthylester mit 3—4 Vol. Vitriolöl (Auwers, *A.* **292**, 239). Man trägt das Product langsam unter Kühlung in 3—4 Vol. Wasser ein und lässt 1 Tag unter Umschütteln stehen. — Kleine, glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Aether und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löslich in Ammoniak und Soda. Wird durch Alkalien in eine isomere Verbindung übergeführt. Mit Phenylhydrazin + Eisessig entsteht eine bei 172° schmelzende Verbindung.

Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (Schmelzp.: 178—179°) in eiskalter Kalilauge (Auwers, *A.* **292**, 242). Man fällt durch HCl. — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Löslich in Soda. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird bei längerem Erwärmen mit Vitriolöl nicht verändert.

6) ***3-Aethyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(2)*** $CH_3.CO.C(C_2H_5,CO_2H).CH(CO_2H).C_2H_5$. Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumäthylacetessigsäureester und α-Brombuttersäureester (Bischoff, *B.* **29**, 979). — Kp: 280—285°.

7) ***2-Methyl-3-Methylsäure-3-Aethanoylhexansäure(1)*** $C_3H_7.C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumpropylacetessigsäureester und α-Brompropionsäureester (Bischoff, *B.* **29**, 979). — Kp: 270—275°.

8) ***2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-3-Aethanoylpentansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumisopropylacetessigester und α-Brompropionsäureester (Bischoff, *B.* **29**, 981). — Kp: 270—275°.

9) ***Isooxycamphersäure, Isoketocamphersäure*** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von α-Campholensäure (S. 213) mit der theoretischen Menge Chromsäuregemisch (Thiel, *B.* **26**, 924). Entsteht neben Isocamphoronsäure (s. d.) u. s. w. bei der Oxydation von l-Pinonsäure (S. 261) mit CrO_3 + verdünnter Schwefelsäure (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 1347; T., *B.* **29**, 3024). Bei allmählichem Eintragen, anfangs unter Kühlung, von 1 Thl. CrO_3 und Schwefelsäure, gelöst in 10 Thln. Wasser, in die Lösung von 1 Thl. α-Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) in 5 Thln. Wasser (T., *B.* **29**, 3017). Man erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade. Zur Reinigung wird das Kupfersalz dargestellt. — Grosse, glasglänzende Prismen (aus Wasser). Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 129—130°. Inactiv. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird von NaBrO oder Chromsäuregemisch zu Isocamphoronsäure (S. 410) oxydirt. Zerfällt mit Brom und Natronlauge in CBr_4 und Isocamphoronsäure. — $Ba.C_{10}H_{14}O_5$ + H_2O. Krystallmasse.

Oxim $C_{10}H_{17}O_5N = C_{10}H_{16}O_4{:}N.OH$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 185—186° (T.).

10) ***π-Oxycamphersäure*** $OH.C_8H_{13}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Thln. π-Bromcamphersäure (S. 344) mit einer conc. Lösung von 5 Thln. KOH auf dem Wasserbade (Kipping, *Soc.* **69**, 938). Man übersättigt die erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. — Beim Erwärmen von trans-π-Camphansäure (s. u.) mit Alkali oder besser mit mässig starker Schwefelsäure (K.). — Tafeln (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 130—131°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 0,764 g in 12 ccm absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D^{20}$: 28°. Bei der Destillation wird cis-π-Camphansäure (s. u.) gebildet. Beim Kochen mit Acetylchlorid wird ein Acetylderivat des Anhydrids gebildet. Wird von HNO_3 zu trans-Camphotricarbonsäure (Spl. zu S. 821) oxydirt. — $Ba.C_{10}H_{14}O_5$ + $1^3/_4H_2O$. Krusten.

Anhydrid $C_{20}H_{26}O_7$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von π-Oxycamphersäure oder von trans-π-Camphansäure (K., *Soc.* **69**, 942). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 205—206°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und in heissem Aceton, unlöslich in Aether.

Essigoxycamphersäureanhydrid $C_{12}H_{16}O_5 = C_2H_3O_2.C_8H_{13}<^{CO}_{CO}>O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von π-Oxycamphersäure mit Acetylchlorid (K., *Soc.* **69**, 940). — Kleine, durchsichtige, monokline (POPE, *Soc.* **69**, 941; *Z. Kr.* **31**, 120) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86—87°. Zeigt, aus Lösungen abgeschieden, zuweilen den Schmelzp. 89—90°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und heissem Aether, schwer in siedendem Ligroïn, unlöslich in kaltem Wasser.

Anhydrid, π-Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4 = \left|\begin{array}{l} CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ \quad C(CH_3).CH_2 \searrow O \\ CH_2.CH \quad\quad CO \nearrow \end{array}\right.$ (?). 1) ***Active Modificationen.*** a) ***trans-Säure.*** *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Soda in ein auf 100° erhitztes Gemisch aus π-Bromcamphersäure und Wasser (KIPPING, *Soc.* **69**, 930). Man engt nach 1-stdg. Erwärmen die filtrirte Lösung ein uud säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an. — Durch Kochen der Lösung des Natriumsalzes der activen π-Chlorcamphersäure (S. 343) (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 971). — Krystallisirt mit 1 H_2O monoklin und auch rhombisch, wasserfrei (aus Chloroform + Benzol) rhombisch (K., P., *Z. Kr.* **30**, 443). Schmilzt im Krystallwasser, erstarrt dann und schmilzt wieder gegen 163°. Schmelzp.: 164—165° (wasserfrei). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 1,307 g in 25 ccm absolutem Alkohol ist bei 20° $[\alpha]_D$: + 9,85°. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Alkalien oder verdünnte Mineralsäuren bewirken rasch Umwandlung in trans-π-Oxycamphersäure. Beim Erhitzen mit HNO_3 entsteht trans-Camphotricarbonsäure. Wandelt sich bei der Destillation in die cis-Säure um; daneben entsteht eine kleine Menge des Anhydrids $C_{20}H_{26}O_7$ (Schmelzp.: 205°) (s. S. 382)..

Anhydrid $C_{20}H_{26}O_7$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von trans-π-Camphansäure mit Essigsäureanhydrid (K., *Soc.* **69**, 933). — Mikroskopische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 230° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in siedendem Benzol und $CHCl_3$.

b) ***cis-Säure.*** *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von π-Bromcamphersäure mit 4 Thln. Chinolin auf 170° (KIPPING, *Soc.* **69**, 943). Wird in grösseren Mengen erhalten bei der Destillation der trans-Säure oder der π-Oxycamphersäure (K.). Man wäscht das Destillat mit $CHCl_3$. — Farnkrautähnliche Gebilde oder hexagonale (POPE, *Soc.* **69**, 973) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Unlöslich in kaltem $CHCl_3$, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Sublimirt in langen Nadeln. Für die Lösung von 1,055 g in 25 ccm absolutem Alkohol ist bei 40° $[\alpha]_D$: — 47,7°. Wird von Alkalien in cis-π-Oxycamphersäure übergeführt. Wird von $KMnO_4$ langsam zu Oxy-cis-π-Camphansäure (S. 412) oxydirt.

Methylester $C_{11}H_{16}O_4 = C_{10}H_{13}O_4.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl in der Wärme (K.). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 74,5—75,5°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Anhydrid $C_{20}H_{26}O_7$. *B.* Bei längerem Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (K.). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 164—165°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

2) ***Inactive Modificationen.*** a) ***trans-Säure.*** *B.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes der inactiven π-Chlorcamphersäure (S. 344) (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 971). — Krystallisirt mit 1 H_2O monoklin und sehr ähnlich der activen Form (Pseudoracemie), wasserfrei (aus Essigester) in einer anderen monoklinen Modification (K., P., *Z. Kr.* **30**, 443). Schmelzp.: 164—165°.

b) ***cis-Säure.*** *B.* Durch Destillation aus inactiver trans-π-Camphansäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 983). — Hexagonale Tafeln, die theils rechts, theils links drehen und mit den Krystallen der activen cis-π-Camphansäure identisch sind. Schmelzp.: 226°.

11) ***Oxyhomopinsäure*** $CO_2H.CH(OH).CH<^{CH_2}_{C(CH_3)_2}>CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Reduction von Pinoylameisensäure (S. 387), gelöst in Soda, mit Natriumamalgam (BAEYER, *B.* **29**, 2789). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 130—133°. Leicht löslich in Wasser und Aether.

8. *Säuren $C_{11}H_{18}O_5$ (*S. 772*).

2) ****Phoronsäure, 2,2,6,6-Tetramethylheptanon(4)-Disäure*** $(CH_3)_2C(CO_2H).CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 772*). *B.* Das Nitril entsteht beim Kochen von, mit HCl-Gas gesättigtem Phoron (ANSCHÜTZ, *B.* **26**, 827) mit Cyankalium und Alkohol. —

Wird von HNO_3 oder in stark alkalischer Lösung von $KMnO_4$ oxydirt zu Dimethylmalonsäure.

*Anhydrid $C_{11}H_{16}O_4$ (*S. 772*). Schmelzp.: 132° (ANSCHÜTZ, *B.* **26**, 828).

3) ***α-Aethyl-α'-Propyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 4-Aethanoyl-3,4-Dimethylsäure-Heptan*** $C_3H_7.C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CO_2H).C_2H_5$. Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Propylacetessigsäureester und α-Brombuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 979). — Kp: 275—280°.

4) ***α-Aethyl-α'-Isopropyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Aethanoyl-3,4-Dimethylsäure-Hexan*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CH_3)_2$. Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Isopropylacetessigsäureester und α-Brombuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 270—275°.

5) ***α-Methyl-α'-Isobutyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 2,5-Dimethyl-3-Aethanoyl-3-Methylsäure-Hexansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Isobutylacetessigester und α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 250—255°.

6) ***Ketoheptylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Dekanon(5)-Säure(1)?*** $CH_3.(CH_2)_4.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$? *B.* Neben Hexylisaconsäure (s. u.) beim Stehen von Bromhexylisoparaconsäure (S. 371) mit NaOH (FITTIG, STUBER, *A.* **305**, 13). — Warzenähnliche Aggregate aus Wasser. Schmelzp.: 99—99,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Benzol. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht in kleiner Menge eine einbasische Säure $C_{11}H_{18}O_4$ (Schmelzp.: 72—72,5°). — $Ca.C_{11}H_{16}O_5$. Körnig. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_{16}O_5 + H_2O$. Körniger Niederschlag.

7) ***3-Methylsäure-Deken(3)-ol(5)-Säure(1).***

Anhydrid, Hexylisaconsäure $C_{11}H_{16}O_4 = CH_3.(CH_2)_4.CH.CH:C.CH_2.CO_2H$ (O and CO bridging below: CH—O—CO—C). *B.* Entsteht aus Bromhexylisoparaconsäure (S. 371) beim Stehen mit Natronlauge (neben der sub Nr. 6 aufgeführten Säure) oder beim Kochen mit Wasser (neben Undekodilacton) (FITTIG, STUBER, *A.* **305**, 10). — Glänzende Lamellen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 57,5—58,5°. — $Ca(C_{11}H_{15}O_4)_2 + 3H_2O$. Feine Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. $Ag.C_{11}H_{15}O_4$. Flockiger Niederschlag.

8a. Säuren $C_{12}H_{20}O_5$.

1) ***α-Aethyl-α'-Isobutyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-4-Aethanoyl-4-5-Dimethylsäure-Heptan*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C(CO_2H,CO.CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$. Diäthylester $C_{16}H_{28}O_5 = C_{12}H_{18}O_5.(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Isobutylacetessigester und α-Brombuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 280—285°.

2) ***α-Methyl-α'-Isoamyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-3-Aethanoylheptansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{16}H_{28}O_5 = C_{12}H_{18}O_5.(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Isoamylacetessigester und α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 295—300°.

9. *Säuren $C_{13}H_{22}O_5$ (*S. 772*).

2) ***α-Aethyl-α'-Isoamyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-5,6-Dimethylsäure-5-Aethanoyloktan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CO_2H).C_2H_5$. Diäthylester $C_{17}H_{30}O_5 = C_{13}H_{20}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Isoamylacetessigester und α-Brombuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 295—300°.

3) ***Phorondiessigsäure, 3,3,7,7-Tetramethyl-Nonanon(5)-Disäure*** $CO[CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H]_2$. *Darst.* 2 Mol.-Gew. Natriummalonester werden in Aether suspendirt, 1 Mol.-Gew. Phoron zugesetzt und 24 Stunden gekocht. Der Verdampfungsrückstand des Aethers wird in Alkohol gelöst und mit conc. Natronlauge 14 Tage stehen gelassen (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 9). — Glänzende Blättchen oder flache Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Giebt mit Permanganat asymmetrische Dimethylbernsteinsäure. — $Ba.C_{13}H_{20}O_5 + 3H_2O$. Tafelförmige Prismen. — $Ag_2.C_{13}H_{20}O_5$. Weisser Niederschlag.

Dimethylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_{13}H_{20}O_5(CH_3)_2$. *Darst.* 14 g Säure werden mit 75 ccm Methylalkohol und 7 ccm Schwefelsäure gekocht (V., G.). — Flüssig. Kp_{25}: 183—184°.

Anhydrid $C_{13}H_{20}O_4$. *B.* Die Säure wird 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht und die Flüssigkeit im Vacuum fractionirt (V., G., *A.* **304**, 12). — Weisse Tafeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 49°. Kp_{30}: 200—220°. Leicht löslich in Alkohol.

D. * Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$ (*S. 773—778*).

2. * Säuren $C_6H_6O_5$ (*S. 773—775*).

3) *{***Formylglutaconsäure***}, **Oxymethylenglutaconsäure, 2-Methylsäure-Pentadiën(1,3)-ol(1)-Säure(5)** HO.CH:C(CO_2H).CH:CH.CO_2H (*S. 773*). Dimethylester $C_8H_{10}O_5 = C_6H_4O_5(CH_3)_2$. *B.* Man löst den Trimethylester (s. u.) bei höchstens 30—40° in $2^1/_2$ Thln. Wasser und 5 Thln. Natronlauge von 10% und fügt, sobald die Ausscheidung von Krystallen beginnt, noch 5 Thle. Natronlauge hinzu (v. PECHMANN, *A.* **273**, 174). Man löst den Niederschlag sofort in 18—20 Thln. Wasser und versetzt die Lösung mit $1^1/_2$ Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure, 5 Thle. Wasser). — Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 88—89°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird schon von siedendem Wasser in Trimesinsäureester übergeführt. Beim Kochen für sich entsteht Cumalinsäure-Methylester. Beim Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Cumalinsäure. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

Trimethylester (Dimethylester der Methyläthersäure) $C_9H_{12}O_5 = CH_3O.CH:C(CO_2.CH_3).CH:CH.CO_2.CH_3$. *B.* Man leitet HCl-Gas in 50 g, unter 200 ccm siedenden Holzgeists befindliche, rohe Cumalinsäure (s. u.) ein (bis zur völligen Lösung), kühlt die Lösung ab, sättigt sie bei 0° mit HCl-Gas und verjagt, nach 2-tägigem Stehen in der Kälte, den Holzgeist bei 35—40°. Die ätherische Lösung des Rückstandes verdunstet man und schüttelt den Rückstand mit $NaHSO_3$-Lösung von 40%, zuletzt bei 0°. Zur Reinigung krystallisirt man die ausgeschiedenen Krystalle aus verdünntem Holzgeist um (v. PECHMANN, *A.* **273**, 171). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 62°. Siedet gegen 280° (in kleinen Mengen unzersetzt). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird nach 2—3 Tagen teigartig. Kalte Natronlauge erzeugt den Dimethylester. Mit NH_3 entsteht Aminomethylenglutaconsäure-Dimethylester. Brom erzeugt Bromcumalinsäureester. Beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure entsteht Cumalinsäure.

* **Anhydrid, Cumalinsäure** $C_6H_4O_4 = \begin{matrix} O\text{—}CH:C.CO_2H \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ CO.CH:CH \end{matrix}$ (*S. 773*). * **Methylester** $C_7H_6O_4 = C_6H_3O_4.CH_3$ (*S. 774*). *Darst.* {Man übergiesst 1 Thl. Säure mit 2 Thln. Vitriolöl, fügt nach $^1/_4$ Stunde 1 Thl. Holzgeist hinzu und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, *A.* **264**, 279). Man giesst nach dem Erkalten vorsichtig in Wasser} und neutralisirt den grössten Theil der freien Säure durch krystallisirte Soda. Der grösste Theil des Methylesters fällt dann aus; den Rest schüttelt man mit Aether aus (MARCKWALD, *B.* **27**, 1319).

S. 774, Z. 27 v. o. statt: „$C_6H_7BrO_4 = C_5H_4BrO_4.CH_3$" lies: „$C_7H_5BrO_4 = C_6H_2BrO_4.CH_3$.

4) * ***Carboxytetrinsäure*** (*S. 774*). * **Aethylester** $C_8H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_2\,.\,CO\,.\,CH\,.\,CH_2. \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ $CO_2C_2H_5$. Schmelzp.: 96—97°. Kp_{14}: 191—198° (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 333).

S. 774, Z. 19 v. u. statt: „Dichlorketopentamethylenoxycarbonsäure" lies: „Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure".

6) ***2-Methyl-Penten(2)-on(4)-Disäure*** $CH_3.C(CO_2H):CH.CO.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht, wenn Brenztraubensäureester (oder einfacher ein Gemenge aus 1 Thl. Brenztraubensäure und 2 Thln. absolutem Alkohol) im Kältegemisch mit HCl-Gas gesättigt wird und dann 14 Tage lang stehen bleibt (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 378). — Syrup. Riecht nach gebranntem Zucker. — $Cu.C_6H_4O_5 + 2^1/_2H_2O$. Grünes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_5 = C_6H_4O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{20}: 170—172°. Siedet bei 225° (nicht unzersetzt). D: 1,161.

3. * Säuren $C_7H_8O_5$ (*S. 775—776*).

3) ***Ketopentamethylendicarbonsäure, Cyclopentanon(4)-Dicarbonsäure(1,2)*** $CO{<}\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ \cdot \\ CH_2.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben s-Butantetracarbonsäure und Bernsteinsäure(?) beim Versetzen einer heissen Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat (dargestellt aus 1 Thl. Natrium und 15 Thln. Alkohol) mit (1 Mol.-Gew.) auf 100° erwärmtem Aconitsäuretriäthylester, 2-stdg. Kochen der Lösung und Verseifen des öligen Productes mit $1^1/_2$ Vol. Salzsäure (1 Vol. conc. Salzsäure, 1 Vol. Wasser) (AUWERS, *B.* **26**, 370). Beim Erkalten der Lösung scheidet sich zunächst hauptsächlich

Ketopentamethylendicarbonsäure aus. — Glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Siedet unter 30—40 mm Druck bei 230° bis 260°, dabei grösstentheils in eine bei 140° schmelzende Säure übergehend. Oxydationsmittel erzeugen Oxalsäure. — $Ag_2.C_7H_6O_5$. Niederschlag.

Dimethylester $C_9H_{12}O_5 = C_7H_6O_5(CH_3)_2$. Flache Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 63—64° (AUWERS).

Oxim des Diäthylesters $C_{11}H_{17}O_5N = \begin{matrix}(CO_2.C_2H_5).CH.CH_2\\ (CO_2.C_2H_5).CH.CH_2\end{matrix}{>}C{:}N.OH$. *B.* Aus dem Diäthylester und Hydroxylamin (AUWERS). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 74°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in CS_2 und Ligroïn.

4. *Säuren $C_8H_{10}O_5$ (*S. 776—777*).

1) ****Oxymesitendicarbonsäure, 3-Methyl-4-Methylsäure-Hexadiën(2,4)-ol(5)-Säure(1)*** $HO.C(CH_3){:}C(CO_2H).C(CH_3){:}CH.CO_2H$ (*S. 776*).

*{**Anhydrid, Mesitenlactoncarbonsäure, Isodehydracetsäure**}, **Dimethylcumalinsäure** $C_8H_8O_4 = \begin{matrix}CH{:}C(CH_3).C.CO_2H\\ CO \quad O \quad C.CH_3\end{matrix}$ (*S. 776*). NH_3-Gas erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Aethylester mesitencarbaminäthyläthersaures Ammoniak $CH_3.C{:}C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3){:}CH$ / O— $C{<}^{ONH_4}_{NH_2}$ (KERP, *A.* **274**, 275). Brom erzeugt das bromirte Anhydrid $C_7H_7BrO_2$ der Oxymesitencarbonsäure(?) (HANTZSCH), Bromisodehydracetsäure und $\alpha\beta'$-Dimethylfuran-β-Carbonsäure $C_7H_8O_3$ (Hptw. Bd. III, S. 709).

***Aethylester** $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4(C_2H_5)$ (*S. 776*). *B.* Entsteht neben Isopropylidenacetessigsäureäthylester beim Sättigen eines Gemenges von Acetessigester und Aceton mit HCl-Gas (PAULY, *B.* **30**, 483). — Erstarrt im Kältegemisch. Lange, büschelige Nadeln. Schmelzp.: 17,5—18,5° (KERP, *A.* **274**, 272); 24—25°. Kp: 290—294° (PAULY). Brom erzeugt Bromisodehydracetsäureester (FEIST, *B.* **26**, 757).

Oxymesitendicarbonsäure-Monomethylester $C_9H_{12}O_5 = C_8H_9O_5.CH_3$. Täfelchen. Schmelzp.: 73° (KERP, *A.* **274**, 276).

***Oxymesitendicarbonsäure-Monoäthylester** $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_9O_5.C_2H_5$ (*S. 776*). Schmelzp.: 72° (KERP, *A.* **274**, 276). — $Ag.C_{10}H_{13}O_5$.

Anhydrid der Bromoxymesitendicarbonsäure, Bromisodehydracetsäure $C_8H_7O_4Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in, mit Wasser übergossene, schwach erwärmte Isodehydracetsäure (FEIST, *B.* **26**, 754). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Sublimirbar. Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, fast unlöslich in CS_2, Benzol und Ligroïn. Beim Behandeln mit kalter Kalilauge entsteht ein Körper (Dimethylfurandicarbonsäure?), der beim Erhitzen $\alpha\beta$-Dimethylfurancarbonsäure liefert.

Bromisodehydracetsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4Br$ = ***Bromderivat** $C_{10}H_{11}O_4Br$ (*S. 777, Z. 21 v. o.*). Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Essigsäure und Methyltrimethenyldicarbonsäure (S. 348). Wässeriges Ammoniak erzeugt 5-Brom-2,4-Dimethyl-6-Pyridon-3-Carbonsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 155) und 5-Oxydimethylpyridoncarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 159), während mit alkoholischem Ammoniak das Salz $C_{10}H_9BrNO_4.C_2H_5 + NH_3$ (s. u.) entsteht.

Mesitencarbaminmethyläthersäure $C_9H_{13}O_4N = \begin{matrix}CH_3.C{:}C(CO_2.CH_3).C(CH_3){:}CH\\ O \quad\quad C(OH).NH_2\end{matrix}$. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lösung von Isodehydracetsäure-Methylester in Aether + Alkohol (KERP, *A.* **274**, 268). Man fällt die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizucker und zersetzt das, in Aether vertheilte Bleisalz durch H_2S. — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 92°, unter Zerfall in Isodehydracetsäuremethylester und NH_3. Ziemlich schwer löslich in Aether. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit HCl-Gas entsteht 2,4-Pseudolutidostyril-3-Carbonsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 155). — $Cd(C_9H_{12}O_4N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Pb(C_9H_{12}O_4N)_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Mesitencarbaminäthyläthersäure $C_{10}H_{15}O_4N = \begin{matrix}CH_3.C{:}C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3){:}CH\\ O \quad\quad C(OH).NH_2\end{matrix}$. *B.* Das Ammoniaksalz [***Körper** $C_{10}H_{18}N_2O_4$] (*S. 777, Z. 24 v. o.*) entsteht beim {Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung

von 2 g Isodehydracetsäureäthylester in einem Gemisch aus 4 ccm absolutem Alkohol und 40 ccm absolutem Aether (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259**, 177)}. — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmilzt bei 82°, unter Zerfall in NH_3 und Isodehydracetsäureäthylester (KERP, *A.* **274**, 268). Wässerige Salzsäure erzeugt Oxymesitendicarbonsäureäthylester. — $Pb(C_{10}H_{14}NO_4)_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Brommesitencarbaminäthylläthersäure $C_{10}H_{14}O_4NBr$ = $CH_3.C:C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3):CBr$ / O——C(NH_2).OH. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lösung von 5 g Bromisodehydracetsäureäthylester in einem Gemisch aus 10 g absolutem Alkohol und 100 g Aether (KERP, *A.* **274**, 281; FEIST, *B.* **26**, 758). — Syrup. — $NH_4.C_{10}H_{13}BrNO_4$. Pulver. Schmilzt bei 122°, unter Zerfall in NH_3 und Bromisodehydracetsäureester. — $Pb(C_{10}H_{13}BrNO_4)_2$. Niederschlag.

3) *Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist als Acetyloxyisocrotonsäureester erkannt worden. Vgl. Nef, A.* ***276****, 206. Siehe darüber S. 318.*

4) ***Aceto-β-Butylendicarbonsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexen(2)-on(5)*** $CO_2H.(CH_3.CO)CH.C(CO_2H):CH.CH_3$ (RUHEMANN, *Soc.* **71**, 324).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_8H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt 26 g Acetessigsäureester mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol und dann mit 29,6 g α-Chlorcrotonsäureester und kocht 3—4 Stunden lang (RUHEMANN, WOLF, *Soc.* **69**, 1392). — Flüssig. Kp_{16}: 160—162°. D^{19}: 1,0986. Unlöslich in Alkalien. Brom erzeugt ein Monobromderivat. Bei 4-tägigem Stehen mit conc., wässerigem Ammoniak scheidet sich das Monamid $C_{10}H_{15}O_4N$ (Schmelzp.: 169—170°) aus.

5) ***Cyclohexen(1)-ol(2)-Dicarbonsäure(1,4)*** *siehe Hptw. Bd. II, S. 1917.*

6. * Säuren $C_{10}H_{14}O_5$ (*S. 778*).

1) ***Cantharidinsäure*** *siehe Cantharidin Hptw. Bd. III, S. 622.*

2) ***α-Methyl-α′-Allyl-α′-Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Aethanoyl-3-Methylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*** $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H,CO.CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{14}H_{22}O_5 = C_{10}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Allylacetessigsäureester und α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 250—280°.

3) ***4-Methylsäure-Nonen(6)-dion(3,5)-ol(7)*** $CH_3.CH_2.CO.CH(CO_2H).CO.CH:C(OH).CH_2.CH_3$. Anhydrid, Dehydropropionylessigsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3.CH_2.CO.CH<{CO—CH \atop CO.O.C.C_2H_5}$. *B.* Bei wiederholtem Eindampfen von dehydropropionylessigcarbonsaurem Kalium (Spl. zu Bd. I, S. 848) mit Wasser (v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273**, 202). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72°.

4) ***Homoterpenoylameisensäure*** $CO.O.C(CH_3)_2$ / $CH_2.CH.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 1 Thl. Pinoylameisensäure (s. Nr. 5) mit 10 Thln. Schwefelsäure von 10% (BAEYER, *B.* **29**, 1917). — Prismen (aus Wasser). Blätter aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 126° bis 129°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Aether, sehr wenig in $CHCl_3$. Mit $PbO_2 + H_2SO_4$ oder mit rauchender Salpetersäure bei 60° entsteht Homoterpenylsäure (S. 369). Beim Erwärmen mit concentrirter roher Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure (S. 362).

Oxim $C_{10}H_{15}O_5N = C_{10}H_{14}O_4:N.OH$. Hydroxylaminsalz $C_{10}H_{15}NO_5.NH_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 g Homoterpenoylameisensäure, gelöst in 20 g Wasser, mit 4 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$-Lösung und Kaliumacetat (BAEYER, *B.* **29**, 1919). — Feine Nadeln (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt gegen 170°, unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

5) ***Pinoylameisensäure*** $(CH_3)_2C<{CH(CH_2.CO_2H) \atop CH(CO.CO_2H)}>CH_2$ = $(CH_3)_2C<{CH.CH_2.CO \atop CH——C(OH).CO_2H}$ $>CH_2>O$. *B.* Entsteht neben α-Pinonsäure (S. 261) bei 1½- bis 2-stdg. Schütteln von 150 g französischem Terpentinöl mit der auf 30° erwärmten Lösung von 350 g $KMnO_4$ in 8 L. Wasser (BAEYER, *B.* **29**, 1912). Man übersättigt das mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisirte und auf $^1/_{10}$ Vol. eingeengte Product mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Man behandelt den ätherischen Auszug mit wenig Wasser und $NaHCO_3$ und entfernt aus der vom nopinsauren Natrium

abfiltrirten Lösung die neutralen Producte durch Ausschütteln mit Aether. Dann wird die Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird mit etwas Wasser und wenig K_2CO_3 behandelt, wobei sich α-Pinonsäure ausscheidet. Die abfiltrirte und mit Aether gewaschene Lösung wird angesäuert und mit Aether extrahirt, der jetzt Pinoylameisensäure aufnimmt. Man schüttelt den Auszug mit gesättigter $KHSO_3$-Lösung, löst den abfiltrirten und mit Aether und $CHCl_3$ gewaschenen Niederschlag in Wasser und übersättigt mit heisser Aetzbarytlösung. Die vom überschüssigen Baryt durch CO_2 befreite Lösung wird mit HCl angesäuert und mit Aether extrahirt. — Dünne Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 78—80°. Aeusserst leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether und Essigäther, schwer in $CHCl_3$. Bei der Oxydation mit PbO_2 + Essigsäure entsteht Pinsäure (S. 340). Mit CrO_3 und H_2SO_4 entsteht Isocamphoronsäure (S. 410). Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure, Terpenylsäure (S. 366) und Terebinsäure (S. 362). NaClO erzeugt α-Ketoisocamphoronsäure (Spl. zu Bd. I, S. 846). Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Oxyhomopinsäure (S. 383). Bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Homoterpenoylameisensäure (s. S. 387). Verbindet sich mit $KHSO_3$. — $Ag.C_{10}H_{13}O_5$. Glänzende Blättchen. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$ (?). Pulveriger Niederschlag.

7. *Säuren $C_{11}H_{16}O_5$ (*S. 778*).

2) ***α-Aethyl-α'-Allyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-4-Aethanoyl-Hepten(6)*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C(CO_2H,CO.CH_3).CH_2.CH:CH_2$. Diäthylester $C_{15}H_{24}O_5 = C_{11}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Allylacetessigsäureester und α-Brombuttersäureester (Bischoff, *B.* **29**, 981). — Kp: 245—250°.

8. *Menthondicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$ =

```
        CH.CH3                          CH.CH3
 H2C/        \CH.CO2H          H2C/        \C(CO2H)2
   |          |          oder     |          |
 H2C\        /CO               H2C\        /CO
        C.CO2H                          CH.C3H7
        C3H7
```

(*S. 778*). *B.* Neben der Monocarbonsäure (S. 263) bei der Einwirkung von Natrium und CO_2 auf Menthon (Oddo, *G.* **27** II, 97). — Schmelzp.: 140—141°. Unlöslich in Ligroïn. Liefert mit 4 Mol.-Gew. Diazobenzol eine Verbindung vom Schmelzp. 126—128° in rothen Krystallen.

8a. Säure $C_{18}H_{30}O_5$. *B.* Aus Isobutyllävulinsäure-Aethylester durch längeres Kochen mit Wasser (Bentley, Perkin jun., *Soc.* **73**, 59). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 175—180°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Einbasisch. — $Ag.C_{18}H_{29}O_5$. Weisser, amorpher Niederschlag.

E. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ (*S. 778—783*).

1. *Krokonsäure $C_5H_2O_5 + 3H_2O$ (*S. 778*). *B.* Beim Kochen von Triaminophloroglucin mit Soda und Braunstein (Nietzki, Moll, *B.* **26**, 2186). — $*K_2.C_5O_5 + 2H_2O$. Brechungsvermögen: Nasini, Anderlini, *G.* **24** I, 167.

2. *Komensäure $C_6H_4O_5 = OH.C_5H_2O_2.CO_2H$ (*S. 779*). *B.* Beim Erhitzen von pyromeconsaurem Natrium im CO_2-Strome auf 180° entsteht eine kleine Menge Komensäure (Peratoner, Leone, *G.* **24** II, 81).

2a. Acetoallylendicarbonsäure, 3-Methylsäure-Hexadiën(3,4)-on(2)-Säure(6) $C_7H_6O_5 = CH_3.CO.C(CO_2H):C:CH.CO_2H$ (Ruhemann, *Soc.* **71**, 325).

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_5 = C_7H_4O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von 30 g Methylacetessigsäureester mit der Lösung von 4,8 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol und dann mit 43 g Chlorfumarsäurediäthylester (Ruhemann, Wolf, *Soc.* **69**, 1386). Man lässt 24 Stunden stehen, erhitzt dann 1 Stunde lang auf 100°, verjagt den Alkohol, säuert den Rückstand an und extrahirt mit Aether. — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violettroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure

(oder auch mit Kalilauge) in CO_2, Alkohol und das Säureanhydrid $C_6H_6O_3$ (Methylhydroxycumalin?).

3. *Säuren $C_9H_{10}O_5$ (*S. 781*).

3) ***Acetondibrenztraubensäure(Carbonyldimethacrylsäure), 2,6-Dimethyl-Heptadiën(2,5)-on(4)-Disäure*** $CO[CH:C(CH_3)CO_2H]_2$. *B.* Siehe unten das Anhydrid. Ihre Salze entstehen aus dem Anhydrid durch Einwirkung von Basen. Aus den Salzen wird durch Säuren wieder das Anhydrid abgeschieden (DÖBNER, *B.* **31**, 682). — Salze: $Na_2.C_9H_8O_5 + 6H_2O$. Farblose Tafeln; bei 120° das Krystallwasser verlierend und dann zerfliesslich. — $K_2.C_9H_8O_5 + 2H_2O$. Farblose Nadeln; in wasserfreiem Zustand luftbeständiger. — $Ag_2.C_9H_8O_5$. Weisser, käsiger Niederschlag; sehr lichtempfindlich, löslich in NH_3.

Anhydrid $C_9H_8O_4 = CO\!<\!\begin{matrix}CH:C(CH_3)CO\\CH:C(CH_3)CO\end{matrix}\!>\!O$ oder $C\!\begin{matrix}/CH:C(CH_3)CO\\<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\\ \backslash CH:C(CH_3)CO\end{matrix}$. *B.* Durch Condensation von Brenztraubensäure (2 Mol.-Gew.) mit Aceton (1 Mol.-Gew.) in Eisessig mittels conc. Schwefelsäure bei 1/2-stdg. Erhitzen auf 105—110° (DÖBNER, *B.* **31**, 682). — Tafeln. Schmelzp.: 166°. Kp_{20}: 234°. Löslich in Eisessig, Chloroform, Methylal, sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Giebt mit Ammoniak das Diimid $C_9H_{10}O_2N_2$ (s. unten), mit Hydroxylamin unter Abspaltung von CO_2 das Oxim $C_8H_{14}N_2O_4$ der N-Oxydimethylpiperidoncarbonsäure. Addirt 4 At. H und 4 At. Br.

Diimid $C_9H_{10}O_2N_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen des Acetondibrenztraubensäureanhydrids mit wässerigem NH_3 im Rohre (DÖBNER, *B.* **31**, 685). — Nadeln, über 300° sich zersetzend. Löslich in warmen Säuren.

4) ***1-Methylcyclohexen(1)-on(3)-Dimethylsäure(4,6)*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1930.*

3a. 1,5-Dimethylcyclohexen(1)-on(3)-Dimethylsäure(4,6) $C_{10}H_{12}O_5$ =

$CH\!<\!\begin{matrix}CO\text{---}CH(CO_2H)\\C(CH_3).CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!CH.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1930.*

4a. Säuren $C_{13}H_{18}O_5$.

1) ***1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)***

$CH_3.C\!\begin{matrix}/CH\text{———}CO\\ \\ \backslash CH(CO_2H).CH(C_4H_9)\end{matrix}\!>\!CH.CO_2H.$

Diäthylester $C_{17}H_{26}O_5 = C_{13}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht Isovalerylidendiacetessigester 4—5 Stunden lang mit Wasser und destillirt dann im Vacuum (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 332). — Flüssig. Kp_{20}: 186—188°. Bei längerem Kochen mit Schwefelsäure (von 20%) entsteht der Aethylester der 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4) (S. 267). Beim Kochen mit Alkalien entsteht 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3).

Oxim des Diäthylesters $C_{17}H_{27}O_5N$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 333). — Leicht löslich in Alkalien, Aether und Benzol.

Benzoylderivat des Oxims $C_{24}H_{31}O_6N$. *B.* Beim Schütteln des Oxims, gelöst in Natronlauge von 25%, mit Benzoylchlorid und Eisstücken (KNOEVENAGEL). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol.

2) ***Ketonsäure*** $C_{13}H_{18}O_5 = CH_2\!\begin{matrix}/CH_2.C.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H\\ \\ \backslash CH_2.CO\end{matrix}\!>\!C.CH_2.CH_2.CO_2H$? *B.* Durch Einwirkung kochenden Barytwassers auf Methylenbishydroresorcin (s. Spl. zu Bd. I, S. 1027), sowie beim Erhitzen des Methylenbishydroresorcins mit Barytwasser auf 150—160° oder beim mehrstündigen Kochen mit conc. Sodalösung (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 365). — Blätter (aus Aether). Schmelzp.: etwa 77°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Wasser, schwer in Benzol. Entfärbt sofort alkalische $KMnO_4$-Lösung, giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — $Ba.C_{13}H_{16}O_5$. Leicht löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. — $Ag_2.C_{13}H_{16}O_5$. Voluminöser weisser Niederschlag.

Diäthylester $C_{17}H_{26}O_5 = C_{13}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. Oelig. Kp_{24}: 235—240° (V., K.).

Oxim $C_{13}H_{19}O_5N = C_{13}H_{18}O_4:N.OH$. *B.* Aus dem Baryumsalz der Säure und salzsaurem Hydroxylamin (V., K.). — Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei 159° (vorher sinternd). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Semicarbazon $C_{14}H_{21}O_5N_3 = C_{13}H_{18}O_4$:N.NH.CO.$NH_2$. *B.* Aus dem Baryumsalz der Säure und salzsaurem Semicarbazid (V., K.). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 218° (Zersetzung). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und heissem Eisessig.

3) ***Ketodicarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.C(OH) & HO_2C\,CH_2.CH_2 \\ CH_2.CO\,.\,C.CH_2 & CH_2.CO.CH_2 \end{matrix}$ + H_2O (?). *B.* Durch Einwirkung von conc. Kalilauge (1 Thl. KHO, 1 Thl. H_2O) auf eine alkoholische Lösung von Methylenbisdihydroresorcin (s. Spl. zu Bd. I, S. 1027) bei Zimmertemperatur (Vorländer, Kalkow, *A.* **309**, 368). — Prismen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: unscharf 62—65°, wasserfrei etwa 67°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser und Eisessig, schwer in Aether, sehr wenig in Benzol, CS_2 und Petroleumäther. — Giebt mit $FeCl_3$ in wässeriger Lösung bräunliche, in alkoholischer Lösung bräunliche, durch Zusatz von Wasser violett werdende Färbung. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100—110°; geht beim Kochen mit Barytwasser in die isomere Säure vom Schmelzp. 77° (s. o. Nr. 2) über. Reagirt nicht mit Semicarbazid.

4b. 1-Methyl-5-Hexyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6) $C_{15}H_{22}O_5$ =

$$CH_3.C\begin{matrix} \diagup CH\text{———}CO \\ \diagdown CH(CO_2H).CH(C_6H_{13}) \end{matrix}\!\!>CH.CO_2H.$$

Diäthylester $C_{19}H_{30}O_5 = C_{15}H_{20}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht Oenanthylidendiacetessigester 4—5 Stunden lang mit Wasser und destillirt dann im Vacuum (Knoevenagel, *A.* **288**, 341). Entsteht auch beim Liegen von rohem Oenanthylidendiacetessigester (Kn.). — Flüssig. Kp_9: 195—196°. Kp_{17}: 202—204°.

Oxim des Diäthylesters $C_{19}H_{31}O_5N$. *B.* Aus Oenanthylidendiacetessigester und NH_3O (Knoevenagel, *A.* **288**, 341). Aus dem Diäthylester der 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6) und NH_3O (Kn.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—118°. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether und Benzol. — Benzoat. Schmelzp.: 165—166°.

5. *Cholsäure, Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ (*S. 781—782*). *V.* In der Galle des Menschen (Lassar-Cohn, *B.* **27**, 1343; *H.* **19**, 573). — Darstellung aus Rindergalle: Pregl, *C.* **1898** I, 1050. — Drehungsvermögen: Vahlen, *H.* **21**, 265. Mol. Verbrennungswärme: 3401,7 Cal. (const. Vol.) (Berthelot, *C. r.* **129**, 320). — $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2, Essigsäure, Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ und Phtalsäure (Senkowski, *M.* **17**, 2). Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Dehydrocholsäure (Hptw. Bd. II, S. 1969), Biliansäure und Ciliansäure (Spl. zu Bd. II, S. 2090) (Lassar-Cohn, *B.* **32**, 683). Verhalten bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer oder alkalischer Lösung: V., *H.* **23**, 106. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und darauf folgende Behandlung des Reactionsproductes mit Zinkstaub in Eisessig wird Cholylsäureanhydrid $(C_{24}H_{39}O)_2O$ (s. u.) erhalten (Pr., *C.* **1898** I, 1051; **1898** II, 495; Senkowski, *M.* **19**, 1). Trennung von Fettsäuren: vgl. auch V., *H.* **21**, 260. — Quantitative Bestimmung: L.-C., *B.* **26**, 149. — Drehungsvermögen des Kalium- und des Natrium-Salzes: V., *H.* **21**, 267.

S. 782, Z. 20 v. o. statt: „$C_{25}H_{26}O_9$" lies: „$C_{25}H_{36}O_9$".

*Jodcholsäure $4C_{24}H_{40}O_5J + HJ$ (*S. 783*). *B.* Aus brauner Jodcholsäure (s. u.) mit HJ, ZnJ_2 u. s. w. wie auch durch Reductionsmittel (Mylius, *B.* **28**, 387).

Braune Jodcholsäure $C_{24}H_{40}O_5J_2$. *B.* Beim Auflösen von 1 Mol.-Gew. Cholsäure und 1 Mol.-Gew. Jod in Alkohol (Mylius, *B.* **28**, 387). Aus blauer Jodcholsäure und conc. Jodjodzinklösung (M.). Man fällt durch Wasser. — Glänzende, gelbbraune Nadeln. Geht durch HJ, H_2S u. s. w. in die blaue Verbindung über.

Cholylsäureanhydrid $C_{24}H_{39}O.O.O.C_{24}H_{39}$?. *B.* Man erhitzt Cholsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 24 Stunden im Rohre auf 100°, löst das Product in Eisessig, entfärbt durch Erhitzen mit Zinkstaub und giesst in Wasser (Senkowski, *M.* **19**, 2; Pregl, *C.* **1898** II, 495). — Gelbliche, spröde, amorphe Masse, löslich in Eisessig und Alkohol, sehr leicht in Aether und Petroleumäther. Schmelzp.: 75—80°. Löslich in verdünnter Lauge. Die Lösung giebt Niederschläge mit conc. Lauge, sowie mit Pb-, Cu-, Ag-, Zn- und Ca-Salzlösung.

6. Säuren $C_{27}H_{46}O_5$ u. s. w.

1) ***α-Scymnol*** $C_{27}H_{46}O_5$ oder $C_{32}H_{54}O_6$? *B.* Durch Kochen der α-Scymnolschwefelsäure (s. u.) mit Säuren oder Alkalien (Hammarsten, *H.* **24**, 340). — Krystallpulver. Schmelzp.: 100—101°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht

in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Chloroform und Eisessig. Die Lösung in 25%-iger Salzsäure nimmt nach kurzer Zeit prachtvoll blaue Farbe an. Giebt die Fluorescenzprobe mit conc. Schwefelsäure, wie Cholalsäure, und die PETTENKOFER'sche Gallensäure-Reaction.

α-Scymnolschwefelsaures Natron $C_{27}H_{45}O_4.SO_4Na$ oder $C_{32}H_{53}O_5.SO_4Na$? *V.* In der Galle von Scymnus borealis, Scoresby (HAMMARSTEN, *H.* **24**, 343). — Wird von 20%-iger Kalilauge gefällt. Liefert beim Kochen mit Alkalien oder Säuren Sulfat bezw. Schwefelsäure und α-Scymnol. Die Lösung in 25%-iger Salzsäure nimmt nach kurzer Zeit eine prachtvoll blaue Farbe an. Giebt die PETTENKOFER'sche Reaction.

2) ***β-Scymnol*** $C_{29}H_{50}O_5$(?). *B.* Durch Kochen der β-Scymnolschwefelsäure mit Säuren oder Alkalien (HAMMARSTEN, *H.* **24**, 348). — Amorph. Die Lösung in 25%-iger Salzsäure nimmt eine grünliche Farbe an.

β-Scymnolschwefelsaures Natron $C_{29}H_{49}O_4.SO_4Na$ (?). *V.* In der Galle von Scymnus borealis, Scoresby (HAMMARSTEN, *H.* **24**, 336). — Wird nicht von 20%iger Kalilauge gefällt. Leicht löslich in Wasser. Liefert beim Kochen mit Alkalien oder Säuren Sulfat bezw. Schwefelsäure und α-Scymnol. Die Lösung in 25%-iger Salzsäure nimmt eine grünliche Farbe an. Giebt die PETTENKOFER'sche Reaction.

XIII. *Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff (*S. 784—825*).

A. *Säuren $C_nH_{2n}O_6$ (*S. 784—787*).

I. *Säuren $C_5H_{10}O_6$ (*S. 784*).

1) ****Arabonsäure, Pentantetrolsäure*** $CH_2(OH).[CH(OH)]_3.CO_2H$. a) ****l-Säure*** (*S. 784*)

$$OH.CH_2.\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$$

B. Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf l-Arabinose (BERTRAND, *C. r.* **127**, 729).

b) ***d-Säure***

$$OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$$

B. Durch Oxydation von d-Arabinose mit Brom (RUFF, *B.* **32**, 556). — Syrup, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade in das Anhydrid übergeht. — $Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Derbe Nadeln. Löslich in 74,12 Thln. Wasser von 12°, 22,2 Thln. Wasser von 40°. Giebt mit l-arabonsaurem Calcium ein inactives Gemenge, nicht ein racemisches Salz.

Anhydrid, d-Arabonsäurelacton $C_5H_8O_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen der Säure auf dem Wasserbade (RUFF, *B.* **32**, 556). — Harte Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 98—99° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$: + 73,73° in wässeriger Lösung (c: 10,0565).

c) ***Racemische Arabonsäure.*** **Anhydrid, rac. Arabonsäurelacton** $C_5H_8O_5$. Grosse, prismatische Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 115—116° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton (RUFF, *B.* **32**, 558).

3) ****Xylonsäure*** (*S. 784*)

$$OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H.$$

B. Bei 4-stdg. Erhitzen von Lyxonsäurelacton (s. u.) mit 1 Thl. Pyridin und 1 Thl. Wasser auf 135° (FISCHER, BROMBERG, *B.* **29**, 584). Aus Xylose durch Oxydation mittels Sorbosebacteriums (BERTRAND, *C. r.* **127**, 124). — *Darst.* Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Xylose (B., *Bl.* [3] **15**, 593). Durch Oxydation von Xylose mit Brom und Wasser und Isolirung mittels der Benzal-Verbindung (v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 306). — Beim Erhitzen mit Pyridin auf 135° entstehen Lyxonsäure (s. u.), Brenzschleimsäure u. s. w. — $^*Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich in 7,5—8 Thln. siedendem Wasser (B.).

4) ***Lyxonsäure***

$$OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H.$$

Anhydrid, Lyxonsäurelacton $C_5H_8O_5$. *B.* Aus Lyxose durch Oxydation mittels Brom in wässeriger Lösung (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3107). Man löst 10 Thle. des Cadmiumbromidcadmiumdoppelsalzes der Xylonsäure in 100 Thln. heissem Wasser, entfernt das Cadmium durch H_2S und engt die filtrirte und

mit Pyridin neutralisirte Lösung auf $^1/_4$ Vol. ein. Der Rückstand wird mit 4 Thln. Pyridin im Rohre $3^1/_2$ Stunde lang auf 135° erhitzt (FISCHER, BROMBERG, *B.* **29**, 582). Man verjagt das Pyridin durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser, fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus und kocht die filtrirte Lösung mit $CdCO_3$. Beim Stehen der eingeengten Lösung scheidet sich Xylonsäuredoppelsalz aus. Die Mutterlaugen werden durch H_2S vom Cadmium, durch Silberoxyd vom HBr befreit und eingedampft. Man kocht den Rückstand zur Gewinnung des Lyxonsäurelactons 10—20 Mal $1^1/_2$ Stunde lang mit 20 Thln. Essigäther aus. — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 113—114° (F., B.); 112° (W., L.). Für die wässerige Lösung ist bei c: 9,783 und t: 20° $[\alpha]_D$: + 82,4°. Löslich in 100 Thln. kochendem Essigäther, sehr leicht in Wasser, fast unlöslich in Aether. Wird beim Erhitzen mit Pyridin (und Wasser) auf 135° in Xylonsäure zurückverwandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung entsteht Lyxose. — Brucinsalz. Schmelzp.: 172—174°. Löslich in ca. 40 Thln. siedendem Alkohol.

5) ***Säure*** $C_5H_{10}O_6$. *B.* Entsteht beim Hydrolysiren von Maltodextrinsäure A oder B (BRAUN, MILLAR, *Soc.* **75**, 298). Beim Hydrolysiren der Oxydationsproducte von Maltose (mit HgO) (BR., M., *Soc.* **75**, 299) und beim Hydrolysiren der Dextrinsäure (BR., M., *Soc.* **75**, 328). — Farbloser Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in 95%igem Alkohol. — $Ca(C_5H_9O_6)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. *Säuren $C_6H_{12}O_6$ (*S. 784—786*).

1) ****Glykosaccharinsäure, 2-Methylpentantetrol(2,3,4,5)-Säure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).C(CH_3,OH)CO_2H$ (*S. 784*).

*Anhydrid, Saccharin $C_6H_{10}O_5$ (*S. 785*). Rhombisch-hemiëdrisch (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **29**, 54). — Liefert mit Formaldehyd und Salzsäure ein Trimethylendisaccharin (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2513).

2) ****Maltosaccharinsäure, Isosaccharinsäure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C(OH)(CH_2.OH).CO_2H$ (*S. 785*). *B.* Beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser (neben Dioxybuttersäure und Cellulose) (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2596). — *$Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. 100 Thle. Wasser lösen 1,19 Thle. Salz.

3) ****Metasaccharinsäure*** $CH_2(OH).[CH(OH)]_3.CH_2.CO_2H$(?) (*S. 785*). *Darst.* Man lässt die Lösung von 1 Thl. Galactose in 10 Thln. Wasser mit 0,5 Thl. frisch bereitetem Kalkhydrat 4 Wochen lang in einem luftdicht verschlossenen Gefäss stehen, filtrirt und wäscht mit wenig Wasser. Das Filtrat nebst Waschwasser erhitzt man, unter beständigem Rühren und zeitweisem Ersatz des verdampften Wassers, 3 Stunden lang zum Kochen. Man sättigt die abfiltrirte Lösung mit CO_2, erhitzt zum Kochen, filtrirt und dampft das Filtrat ein, bis sein Gewicht doppelt so gross ist, als das der angewandten Galactose. Nach dem Erkalten fügt man etwas krystallisirtes, metasaccharinsaures Calcium hinzu und lässt bei niedriger Temperatur 10 Tage lang stehen. Es scheidet sich metasaccharinsaures Calcium aus, während das Salz der Parasaccharinsäure (s. u.) und Milchsäure in Lösung bleibt (KILIANI, SANDA, *B.* **26**, 1650).

4) ****Rhamnonsäure*** (*S. 786*). *Darst.* Siehe das Anhydrid.

*Anhydrid, Rhamnonsäurelacton $C_6H_{10}O_5$ (*S. 786*). *Darst.* Man lässt die auf 20° abgekühlte und mit 1 kg Brom versetzte Lösung von 500 g Rhamnose (S. 104) in 3 L. warmem Wasser 3 Tage lang stehen und kocht dann unter Umschütteln bis zum Verschwinden des Broms (FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1962). Man neutralisirt das Product mit $PbCO_3$, entbleit die filtrirte Lösung durch H_2S, und schüttelt die vom H_2S befreite Lösung mit Ag_2O. Man kocht das Filtrat auf und verdampft die filtrirte Lösung im Vacuum. — 100 Thle. Aceton lösen bei 20° 3,85 Thle. Liefert mit Formaldehyd und Salzsäure Monomethylenrhamnonsäurelacton (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2512). Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 150—155° entsteht Isorhamnonsäure. — Brucinsalz. Schmelzp.: 120—126°.

S. 786, Z. 11 v. o. statt: „Rayman, B. **2**, *2048" lies: „Rayman, B.* **21**, *2048".*

5) ***Parasaccharinsäure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH(CO_2H).CH(OH).CH_2(OH)$ oder $CH_2(OH).CH_2.C(OH,CO_2H).CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Durch Einwirkung von Aetzkalk auf Galactose (KILIANI, SANDA, *B.* **26**, 1651). — *Darst.* Man fällt aus der Mutterlauge von der Darstellung des metasaccharinsauren Calciums (s. o.) das Calcium durch Oxalsäure genau aus und entfernt aus dem eingeengten Filtrat vom Calciumoxalat die Milchsäure durch 40-maliges Ausschütteln mit Aether. Den dritten Theil des milchsäurefreien Rückstandes neutralisirt man durch Kochen mit $BaCO_3$, fügt die übrigen zwei Drittel hinzu und dann Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation. Das nach längerer Zeit sich ausscheidende Gemisch von meta- und parasaccharinsaurem Baryum zerlegt man durch verdünnte

Schwefelsäure, filtrirt und versetzt das zum Syrup eingedampfte Filtrat mit Alkohol. Es scheidet sich Metasaccharinsäure ab, Parasaccharinsäure bleibt in Lösung (K., S.). — Linksdrehend. — Calciumsalz. Krystallisirt äusserst schwer. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Nadeln oder sehr feine Prismen. Gleicht ganz dem Salz der Metasaccharinsäure.

Anhydrid, Parasaccharin ist ein Syrup. Beim Erhitzen mit HJ entsteht α-Aethylbutyrolacton. Bei der Oxydation durch Ag_2O entstehen CO_2 und Glykolsäure.

6) ***Isorhamnonsäure.*** **Anhydrid, Isorhamnonsäurelacton** $C_6H_{10}O_5$ (bei 100°). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 200 g Rhamnonsäurelacton mit 1 L. Wasser und 170 g Pyridin auf 150—155° (FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1963). Man kocht das Product mit Aetzbarytlösung und entfernt den Baryt durch Schwefelsäure. Der nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung zurückbleibende Syrup wird mit kaltem Aceton ausgelaugt, wobei unverändertes Rhamnonsäurelacton zurückbleibt. Man kocht den nach dem Verdunsten der Acetonlösung zurückbleibenden Syrup (3 Thle.) 1/2 Stunde lang mit 30 Thln. Wasser und 7,2 Thln. Brucin, verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand erst mit kaltem Alkohol und kocht ihn dann 2 Mal mit 17 und 12 Thln. absolutem Alkohol aus. Das ungelöste Brucinsalz der Isorhamnonsäure wird in das Baryumsalz übergeführt, und dieses durch Schwefelsäure zerlegt. Der Rückstand nach dem Verdunsten der Lösung wird wiederholt mit Essigäther ausgekocht, wobei das Isorhamnonsäurelacton gelöst wird, während die Isorhamnonsäure ungelöst bleibt. — Krystalle (aus heissem Aceton). Schmelzp.: gegen 150—152°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Holzgeist, fast unlöslich in Aether. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Isorhamnose (S. 105). Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Xylotrioxyglutarsäure (Hptw. Bd. I, S. 831 u. Spl. dazu).

7) ***2,2-Dimethylol-Butandiol(1,3)-Säure(4)*** $(CH_2.OH)_3C.CH(OH).CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Natronlauge (HOSAEUS, *A.* **276**, 80). — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Krystallinisch.

Anhydrid, Trimethylolmilchsäurelacton $C_6H_{10}O_5 = (CH_2.OH)_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 & O\\ CH(OH).CO\end{smallmatrix}$.
B. Bei 20-stdg. Erhitzen auf 100° von 27 g Brenztraubensäure mit 90 g Formaldehydlösung von 40%, 1200 g Wasser und 70 g (in 250 g Wasser gelöschtem) Kalk (HOSAEUS, *A.* **276**, 80). Man filtrirt und entfernt aus dem Filtrat den Kalk durch Oxalsäure. — Krystalle (aus Alkohol).

8) ***Antiaronsäure.*** *B.* Das Anhydrid scheidet sich aus bei 1 1/2-stdg. Stehen von 1 Thl. Antiarose mit 5 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom (KILIANI, Privatmittheilung). Man giesst das Gemisch in eine Schale, entfernt sofort durch Ag_2O den HBr, und verdunstet das Filtrat vom AgBr im Vacuum. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Gallertklumpen gefällt.

Anhydrid $C_6H_{10}O_5$. Grosse Prismen. Beginnt bei 168° zu erweichen und sintert gegen 180° zusammen (KILIANI). Für die wässerige Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: — 30°.

3. *Säuren $C_7H_{14}O_6$ (*S. 786*).

2) ****Digitalonsäure*** (*S. 786*). $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$; aus der wässerigen Lactonlösung durch Kochen mit $CaCO_3$. Verglimmt beim Erhitzen ohne zu schmelzen (KILIANI, *B.* **31**, 2460).

3) ***Digitoxosecarbonsäure*** $C_6H_{13}O_4.CO_2H$. *B.* Aus dem durch Blausäure aus Digitoxose entstehenden Nitril durch Verseifung mit Baryt (KILIANI, *B.* **31**, 2456). — $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$. Schmilzt beim Erhitzen und bläht sich auf.

Anhydrid, Lacton der Digitoxosecarbonsäure $C_7H_{12}O_5$. Krystalle aus Alkohol von 50%. Schmelzp.: 153—154°. Reagirt neutral. Liefert beim Kochen mit $CaCO_3$ das Calciumsalz der Digitoxosecarbonsäure (KILIANI, *B.* **31**, 2456).

4a. Divalonsäure (Dimethyloxetoncarbonsäure) $C_{10}H_{16}O_4$ (Anhydrid einer Säure $C_{10}H_{20}O_6$) *siehe Hptw. Bd. I, S. 694.*

4b. Säuren $C_{12}H_{24}O_6$.

1) ****Dihexonsäure (Diäthyloxetoncarbonsäure)*** $C_{12}H_{20}O_4$ (Anhydrid einer Säure $C_{12}H_{24}O_6$) *siehe Hptw. Bd. I, S. 728.*

2) ***2,8-Dimethyl-4-Methylsäure-Nonantetrol(2,5,5,8)*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.C(OH)_2.CH(CO_2H).CH_2.C(CH_3)_2(OH)$.

Anhydrid, Tetramethyloxetoncarbonsäure, Diisohexonsäure $C_{12}H_{20}O_4 + 1/2 H_2O$.
$(CH_3)_2C.CH_2.CH_2.C.CH(CO_2H).CH_2.C(CH_3)_2 + 1 1/2 H_2O$ (Ringschlüsse: —O— und —O—). *B.* Bei 2-stdg. Kochen des An-

hydrids (s. u.) mit Natronlauge von 9% (Ström, *J. pr.* [2] **48**, 213). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 81°. Schmelzp.: 108° (wasserfrei). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Tetramethyloxeton (S. 119) und CO_2. — $Ca(C_{12}H_{19}O_4)_2$. Nadeln (aus Alkohol). In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid, Diisohexolacton, Isocaprolactoïd $C_{12}H_{18}O_3$. *B.* Man versetzt 10 g γ-Oxyisocapronsäureanhydrid mit einer Lösung von 2 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol und kocht 8 Stunden lang (Ström, *J. pr.* [2] **48**, 211; H. Erdmann, *A.* **228**, 189). Man destillirt den Alkohol ab, löst den mit Aether extrahirten Rückstand in Wasser und versetzt die wässerige Lösung mit 25 g Salzsäure von 15%. Das abgeschiedene Oel löst man in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Pottaschelösung. — Grosse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 103,8°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Tetramethyloxeton (S. 119).

B. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ (*S. 787—806*).

1. *Mesoxalsäure, Dioxymalonsäure, Propandiolsäure $C_3H_4O_6 = (HO)_2C(CO_2H)_2$

(*S. 787*). *B.* Beim Erwärmen von Glycerin mit einer Lösung von Wismuthnitrat (Causse, *Bl.* [3] **11**, 694). — Molekulare Verbrennungswärme: 128,3 Cal. (Matignon, *A. ch.* [6] **28**, 302). — Beim Behandeln von mesoxalsaurem Baryum mit Alkohol und HCl entsteht Oxomalonsäureester (S. 371). — $K.C_3H_3O_6 + H_2O$ (über H_2SO_4). Dicke, zerfliessliche Nadeln (C.). — $SbO.K.C_3H_2O_6 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. — $Bi.C_3HO_6$. Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend, erhalten beim Erwärmen von Glycerin mit Wismuthnitratlösung (C.).

***Diäthylester** $C_7H_{12}O_6 = C_3H_2O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 788*). *B.* Bei mehrstdg. Kochen von Oxomalonsäure-Diäthylester $CO(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Wasser (Anschütz, Parlato, *B.* **25**, 3615). — Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Oxomalonsäureester und Wasser.

Oxomalonsäurediäthylester $CO(CO_2.C_2H_5)_2$ s. S. 371.

Diäthoxymalonsäurediäthylester (Mesoxaldiäthyläthersäurediäthylester) $C_{11}H_{20}O_6 = (C_2H_5O)_2C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man lässt 95,8 g Dibrommalonsäureester in 30 ccm Alkohol zu einer Lösung von 13,8 g Natrium (2 Atome) in 225 ccm Alkohol langsam zutropfen, indem man die Temperatur auf 48—50° hält (Curtiss, *Am.* **19**, 695; Bischoff, *B.* **30**, 490). — Dickes, farbloses Oel, das zu rhombischen Prismen oder Tafeln erstarrt. Schmelzp.: 43—44°. Siedet bei 225° unter geringer Zersetzung (C.). Kp_{762}: 728° (B.). Leicht löslich in Alkohol. Reducirt ammoniakalisches Silbernitrat bei langem Kochen, giebt mit Natriumäthylat ein Natriumsalz.

2. *Säuren $C_4H_6O_6 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ (*S. 788—802*).

1) ****Gewöhnliche oder Rechtsweinsäue, Butandiol(2,3)-Disäure*** CO_2H.
OH H
C —C.CO_2H (Fischer, *B.* **29**, 1378) (*S. 788*). *B.* Bei 24-stdg. Erwärmen von Methyl-
H OH
tetrose mit HNO_3 auf 55—60° (F., *B.* **29**, 1382). — D: 1,755 (Walden, *B.* **29**, 1701). D^{20}_4: 1,7598 (Přibram, Glücksmann, *M.* **19**, 123). — Molekularrefraction im festen und gelösten Zustande: Gladstone, Hibbert, *Soc.* **71**, 824. Rotationsdispersion: Wendell, *W.* **66**, 1149. Spec. Gewicht und opt. Drehungsvermögen wässeriger Lösungen: Př., Gl. In übersättigter, wässeriger Lösung sinkt die Rechtsdrehung auf 0 und geht dann in Linksdrehung über (vgl. Lepeschkin, *B.* **32**, 1180). Opt. Drehung in Gegenwart von Uranylsalz: Wa., *B.* **30**, 2889. Drehungsvermögen der Salze: Př., Gl., *M.* **14**, 739. Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. Affinitätsconstante K: 0,097 (W.).

Trocknet man Weinsäure bei 100° und titrirt ihre Lösung gleich nach der Herstellung, so verbraucht dieselbe in der Kälte nur 1,2 Aeq. Alkali statt 2 Aeq. (Degener, *C.* **1897** II, 936). Beim Stehen einer wässerigen, 5%igen mit 1% Ur_2O_3 versetzten Lösung an der Sonne entstehen bald CO, CO_2, Acetaldehyd, Aepfelsäure und Bernsteinsäure (Seekamp, *A.* **278**, 373). Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 688. Bei der Elektrolyse einer conc. Lösung des Dikaliumsalzes entstehen das Monokaliumsalz, CO_2, CO, wenig Formaldehyd und Ameisensäure, aber keine Essigsäure (v. Miller, Hofer, *B.* **27**, 468). Beim Erhitzen mit Normal-Salzsäure auf 120—140° findet langsame Umwandlung in Antiweinsäure statt; bei höherer Temperatur entsteht daneben auch Traubensäure. Beim Kochen mit 30%iger Natronlauge

findet die Umwandlung in Traubensäure und Mesoweinsäure fast vollständig schon in 2 Stunden statt (HOLLEMAN, *R.* **17**, 75). Bei der Einwirkung von verdünntem Alkali entsteht zuerst Antiweinsäure, dann Traubensäure (BOESEKEN, *R.* **17**, 224). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von weinsaurem Eisenoxydul mit H_2O_2 entsteht Dioxymaleïnsäure (S. 403). Einwirkung von Formaldehydlösung und HCl: HENNEBERG, TOLLENS, *A.* **292**, 53. Die durch Behandlung von Silbertartrat mit Methyl- und Aethyljodid dargestellten Ester haben höhere Drehung (aber die gleichen Brechungsindices) als die durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholischen Lösungen der Säure dargestellten Ester (RODGER, BRAME, *Soc.* **73**, 301); dies erklärt sich durch die Beimengung von Dialkoxybernsteinsäureestern (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 153).

Reactionen der Weinsäure (*S. 790*). Zur *Kalkreaction vgl.: MAGNIER DE LA SOURCE, *Bl.* [3] **15**, 175. — Zur *Resorcinreaction vgl.: DENIGÈS, *Fr.* **35**, 588; WOLFF, *C.* **1899** II, 569. — Farbenreaction mit β-Naphtol in Schwefelsäure: blau, bei vorsichtigem Erhitzen grün, auf Wasserzusatz rothgelb (PINERUA, *Chem. N.* **75**, 61; *C. r.* **124**, 291).

*Bestimmung der Weinsäure (*S. 790*). Bestimmung auf polarimetrischem Wege in Form des Aethylendiaminsalzes: COLSON, *Bl.* [3] **15**, 160. Bestimmung neben Citronensäure: BORNTRAEGER, *Fr.* **37**, 477. Bestimmung im Weine: JAY, *Bl.* [3] **17**, 626; BRIAND, *C.* **1897** II, 919; DE LA SOURCE, *C.* **1898** I, 149. Bestimmung der Weinsäure in weinsäurehaltigen Rohmaterialien: vgl. ORDONNEAU, *Bl.* [3] **9**, 68; ECKSTEIN, *Ch. Z.* **22**, 351; SCHÄFER, *Ch. Z.* **22**, 255, 404; GOLDENBERG, GEROMONT & Co., *Fr.* **37**, 312, 382; MOSZCZEWSKI, *C.* **1898** I, 1040.

*Salze der Weinsäure (*S. 791*): *$Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (*S. 791*). Spec. Gew. des festen Salzes: 1,818 bei 20°/4°. Spec. Gew. und opt. Drehungsvermögen wässeriger Lösungen: PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **19**, 171. — Ueber ein Hydrat $Na_2.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ vgl.: VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* **23**, 35, 54. — *$Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (*S. 791*). Aus einer Lösung gleicher Mengen von Natriumammonium-d- und l-Tartrat, in conc. wässeriger d-Glucoselösung krystallisirt unterhalb 27° zuerst vorwiegend das d-Salz (KIPPING, POPE, *P. Ch. S.* Nr. 193). Spaltet sich bei 59° in Natriumtartrat und Ammoniumtartrat (VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* **23**, 48). — *$K.C_4H_5O_6$ (Weinstein) (*S. 791*). Löslichkeit in Weingeist von 10—90%: WENGER, *Am.* **14**, 625; bei verschiedenen Temperaturen: ROELOFSEN, *Am.* **16**, 467. — *$K_2.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 792*). Spec. Gew. des festen Salzes: 1,984 bei 20°/4°. Spec. Gew. und opt. Drehungsvermögen wässeriger Lösungen: P., G., *M.* **19**, 161. — *$K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Seignettesalz (*S. 792*). Spaltet sich bei 55° in Kaliumtartrat und Natriumtartrat (VAN L., *Ph. Ch.* **23**, 33). — $Rb_2.C_4H_4O_6$. Spec. Gew. des festen Salzes: 2,658 (P., G., *M.* **19**, 169). Spec. Gew. der Lösung, opt. Drehung der Lösungen: P., G., *M.* **18**, 514; vgl. auch Rubidiumsalz der Traubensäure (S. 399).

*Berylliumsalze (*S. 792*): $(NH_4)_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$. — $Na_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$. — $K_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$. — $K_2O.2BeO.2C_4H_4O_5 + 2H_2O$ (ROSENHEIM, WOYE, *Z. a. Ch.* **15**, 299). — Vierfach weinsaures Calcium $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2C_4H_4O_6$. Rhombisch. D^{19}: 1,851 (EPPLES, *Z. Kr.* **30**, 134). — $Sr(C_4H_5O_6)_2.3H_2O$. Monoklin-hemimorph (SOMMERFELDT, *C.* **1899** II, 245).

S. 792, Z. 15—14 v. u. statt: „$Be.K_2.C_4H_2O_6 + 3H_2O$" lies: „$Be_4K_2.(C_4HO_6)_2 + 3H_2O$".

$C_4H_4O_6(Hg_2N)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Warzen, erhalten aus weinsaurem Quecksilberoxyd und NH_3 (BALESTRA, *G.* **22** II, 566). Aus weinsaurem Ammonium und HgO entsteht $2C_4H_4O_6(Hg_2N)_2 + C_4H_4O_6(NH_4)_2 + H_2O$ (B.).

Salze der Titanweinsäure $TiO[O.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H]_2$. *B.* Titanhydroxyd wird in siedender Lösung der sauren Tartrate gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 555). — $TiO(C_4H_4O_6NH_4)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $TiO(C_4H_4O_6Na)_2 + 8H_2O$. — $TiO(C_4H_4O_6K)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. — $TiO(C_4H_4O_6)_2Ba + 5H_2O$. Schwer löslich in heissem Wasser. — Thoriumsalz: Vgl. HABER, *M.* **18**, 694.

Salze der Zinnweinsäure $SnO[O.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H]_2$. *B.* Zinnhydroxyd wird in der siedenden Lösung der sauren Tartrate gelöst (H., O., W., *Soc.* **75**, 555). — $SnO(C_4H_4O_6NH_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $SnO(C_4H_4O_6Na)_2 + 6H_2O$. — $SnO(C_4H_4O_6K)_2 + 2H_2O$. — $SnO(C_4H_4O_6)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

$Pb.C_4H_4O_6 + 2PbO$. Niederschlag, erhalten durch Kochen von $K_2.C_4H_4O_6$ mit PbO (KAHLENBERG, HILLYER, *Am.* **16**, 97).

$AsO.Na.C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Prismen (HENDERSON, EWING, *Soc.* **67**, 103). Leicht löslich in Wasser. — $AsO.K.C_4H_4O_6 + H_2O$. Nadeln. — $Ba(AsO.C_4H_4O_6)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (H., E.). — $Ca(SbO.C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$. Rhombisch-hemiëdrisch (H. TRAUBE, *Z. Kr.* **29**, 599). — $[Bi(OH)_2]_2.C_4H_4O_6$ (FISCHER, GRÜTZNER, *B.* **27** Ref., 884).

$MoO_2(Na.C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver, erhalten durch Kochen von 2 Mol.-Gew.

Natriumditartrat mit 1 Mol.-Gew. MoO_3 und Wasser (HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1455). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $WoO_2(Na.C_4H_4O_6)_2 + 5H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (H., B.). — $WoO_2(K.C_4H_4O_6)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $WoO_2.Ba.(C_4H_4O_6)_2$. Niederschlag.

Kupferoxydalkalitartrate. $C_4H_4O_6.Cu(NH_3)_4 + 2H_2O$. Tiefblaue, fettglänzende Schuppen, die beim Erhitzen Wasser und NH_3 abgeben. Leicht löslich in Wasser (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2347). — $C_4H_2O_6Cu.Cu(NH_3)_4$. Lazurblaue, unter dem Mikroskop rautenförmige Kryställchen. Leicht löslich in Wasser (B., S.). — $C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13H_2O$. Monokline, dunkelblaue Krystalle, die sich leicht verändern, beim Erhitzen Wasser abgeben und sich dann unter Aufblähen zersetzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B., S). — $C_4H_2O_6CuK_2 + C_4H_2O_6K_4 + 8H_2O$. Härtere und dunkler gefärbte Krystalle, als die des Na-Salzes. Scheidet leicht etwas Cu_2O ab (B., S.). — $C_{12}H_7O_{18}.Cu_4.K_3 + 5H_2O$. *Darst.* FEHLING'sche Lösung, welche kein überschüssiges Alkali enthält, wird mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, und das ausgeschiedene Salz mit verdünntem Alkohol gewaschen (MASSON, STEELE, *Soc.* **75**, 729). — $C_8H_4O_{12}CuNa_4K_2 + 11H_2O$. Dem Na-Salz (Z. 8 v. o.) sehr ähnlich. Giebt bei 100° 6 Mol.und bei 130° 9 Mol. H_2O ab. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen (B., S.). — $C_8H_4O_{12}CuNa_3K_3 + 11H_2O$. Blaue, monoklin-spheroïdale (RABE) Krystalle (B., S.). — FEHLING'sche Lösung enthält wahrscheinlich Kupferoxyd-Kalium-Natriumditartrate, da diese Salze sich beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht zersetzen, während Kupferoxyd-Alkalimonotartrate in der Wärme einen Theil des Kupferoxyds abscheiden (B., S., *B.* **32**, 2350).

$(C_{12}H_9O_{19}Cu_4)_2Pb_3 + 24H_2O$ (M., S.). — $C_{12}H_9O_{19}.Cu_4.Ag_3 + 9H_2O$ (M., S.).

***Monomethylester, Methylweinsäure** $C_5H_8O_6 = C_4H_5O_6.CH_3$ (*S. 794*). Drehungsvermögen der Methylweinsäure und ihrer Salze: FAYOLLAT, *Bl.* [3] **11**, 185. — Drehung in Gegenwart von Uranylsalz: WALDEN, *B.* **30**, 2891.

***Dimethylester** $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$ (*S. 794*). Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei c = 5,5231 $[\alpha]_D$: —7,8° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 444). α_D: +2,74° (im flüssigen Zustande, l = 1) (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1310).

***Monoäthylester (Aethylweinsäure)** $C_6H_{10}O_6 = C_4H_5O_6.C_2H_5$ (*S. 794*). Drehungsvermögen der Aethylweinsäure und ihrer Salze: FAYOLLAT, *Bl.* [3] **11**, 185.

***Diäthylester** $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 795*). *Darst.*: FRANKLAND, MCCRAE, *Soc.* **73**, 310. — Für die Lösung in Aether bei p = 1,388 ist $[\alpha]_D$: +5,25° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 200). α_D^{20}: +9,30° (im flüssigen Zustande, l = 1) (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1310). — *$Na.C_8H_{13}O_6$ (*S. 795*). Bei Einwirkung von C_2H_5Cl entstehen eine lösliche und eine unlösliche Verbindung (MULDER, *R.* **9**, 250). Erstere löst sich in absolutem Aether, Alkohol und C_2H_5Cl, letztere nicht. Die alkoholische Lösung der löslichen Verbindung giebt mit $CuCl_2$ ein Salz $Cu.C_{16}H_{24}O_{11}$, das in grünen Krystallen anschiesst. Wird die Lösung dieses Salzes in absolutem Alkohol durch H_2S zerlegt, so resultirt ein Syrup $C_{16}H_{24}O_{10}$, der nur wenig in Wasser löslich ist (M., *R.* **12**, 51; **13**, 399; **14**, 281; vgl. **10**, 171).

***Dinormalpropylester** $C_{10}H_{18}O_6 = C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$ (*S. 795*). Für die Lösung in $CHCl_3$ bei c = 5,4917 ist $[\alpha]_D$: +6,8° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 446).

Dinormalbutylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$. Prismen. Schmelzp.: 21—22°. Kp_{12}: 208°. $[\alpha]_D$: +10,3° (im flüssigen Zustande) (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 447). Für die alkoholische Lösung (1 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D$: +11,3° (FR., *Bl.* [3] **11**, 310).

***Diisobutylester** $C_{12}H_{22}O_6 = C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$ (*S. 795*). Für die Lösung in Alkohol ist bei p = 1,025 $[\alpha]_D$: +11,8° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 207). Aendert sein Drehungsvermögen bei 72-stdg. Erhitzen auf 200° fast gar nicht (HOLLEMAN, *R.* **17**, 68).

Diäthoxybernsteinsäure $C_8H_{14}O_6 = CO_2H.CH(O.C_2H_5).CH(O.C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 159). — Lange Prismen. Schmelzp.: 126—128°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +66,4° in wässeriger Lösung. — Na-Salz. $[\alpha]_D^{17}$: +41,11° in wässeriger Lösung (c: 3,138). — $Ba.C_8H_{12}O_6 + 4H_2O$. Grosse, glasige Krystalle. $[\alpha]_D^{16}$: 26,25° in wässeriger Lösung (c: 1,8092).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_8H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Ag_2O (3 Mol.-Gew.) + C_2H_5J (6 Mol.-Gew.) und Aethyltartrat (1 Mol.-Gew.) (P., P.). — Kp_{15}: 149—151°. D^{18}_4: 1,0460. $[\alpha]_D$: +93,23°.

Diisopropoxybernsteinsäure $C_{10}H_{18}O_6 = CO_2H.CH(O.C_3H_7).CH(O.C_3H_7).CO_2H$ s. PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 156.

***Acetylweinsäurediäthylester** $C_{10}H_{16}O_7 = C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_3O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$ (*S. 796*). Für die Lösung in Alkohol bei p: 1,2767 ist $[\alpha]_D$: 2,4° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 205).

Acetylweinsäurediisobutylester $C_{14}H_{24}O_7 = (CO_2.C_4H_9).CH(O.C_2H_3O).CH(OH).CO_2.C_4H_9$. Für die Lösung in Alkohol bei p: 1,148 ist $[\alpha]_D$: + 7,8° (G., F.).

* **Diacetylweinsäure** $C_8H_{10}O_8 = (C_2H_3O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$ (*S. 796*). {Krystallisirt in der Kälte aus Aether auch mit $3H_2O$ und schmilzt dann bei 58° (COLSON, *Bl.* [3] 7, 238,} 806). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREUNDLER, *A. ch.* [7] 4, 245.

* **Dimethylester** $C_{10}H_{14}O_8 = CO_2(CH_3).CH(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CO_2(CH_3)$ (*S. 796*). Kp_{21}: 182—183° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 454). Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c: 2,4813 ist $[\alpha]_D$: — 15,1° (FR.). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 244.

* **Diäthylester** $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_3O)_2C_4H_2O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 796*). Kryoskopisches Verhalten: PATERNO, MANUELLI, *R. A. L.* [5] 6 I, 401. Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c: 7,038 ist $[\alpha]_D$: + 0,4° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 454). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 244.

* **Dipropylester** $C_{14}H_{22}O_8 = C_8H_8O_8(C_3H_7)_2$ (*S. 796*). Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c: 4,9372 ist $[\alpha]_D$: + 9,6° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 455). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 244.

Diisopropylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_8H_8O_8(C_3H_7)_2$. Prismen. Schmelzp.: 33°. Kp_{35}: 171° bis 172°. Für die Lösung von 1,12 g in 20 ccm absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D$: 5,9° bei 20° (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 367).

Dinormalbutylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_8O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Kp_{20}: 214°. $D^{15,5}$: 1,096. $[\alpha]_D$: + 8,0° (im flüssigen Zustande). Für die alkoholische Lösung (1,4 g in 20 ccm) ist $[\alpha]_D$: + 8,8° (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 310; *A. ch.* [7] 3, 456). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 245.

* **Diisobutylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_8O_8(C_4H_9)_2$ (*S. 797*). Kp_{12}: 196—197°. $D^{16,5}$: 1,096. Bei 18,5° ist $[\alpha]_D$: 17,0° (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 367; *A. ch.* [7] 3, 466).

Chloracetylweinsäure $C_6H_7O_7Cl = CO_2H.CH(O.CO.CH_2Cl).CH(OH).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{15}O_7Cl = C_6H_5ClO_7(C_2H_5)_2$. D^{20}_4: 1,2775. $[\alpha]_D$: + 11,44°. $[\alpha]_D^{99,3}$: + 17,32° (FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* 73, 203).

Bis-Chloracetylweinsäure $C_8H_8O_8Cl_2 = (CH_2Cl.CO.O)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{10}H_{12}O_8Cl_2 = C_8H_6Cl_2O_8(CH_3)_2$. *Darst.* Man erhitzt 1 Tag lang Weinsäuredimethylester mit Chloracetylchlorid (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 1056). — Schmelzp.: 55° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 193). Kp_{15}: 217° (FRANKL., P.). Kp_{12}: 195—206,5° FRANKL., TURNBULL, *Soc.* 73, 207). D^{19}_4: 1,4193 (FRANKL., P.). $[\alpha]_D^{14}$: — 0,80° (FRANKL., P.). $[\alpha]_D^{18}$: — 0,68° (FRANKL., T.). $[\alpha]_D^{100}$: + 2,43° (FRANKL., T.).

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_8Cl_2 = C_8H_6Cl_2O_8(C_2H_5)_2$. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 27° (FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* 73, 203). Kp_{17}: 207—209° (FRANKL., T.). D^{18}_4: 1,3279 (FRANKL., PATTERSON, *Soc.* 73, 192). $[\alpha]_D$: + 9,4°. Für die Lösung von 1,3 g in 20 ccm CS_2 ist $[\alpha]_D$: + 24,4° und für die Lösung von 1,6 g in 30 ccm $CHCl_3$: + 8,5° (FREUNDLER). $[\alpha]_D^{15,5}$: + 7,40° (FRANKL., P.). $[\alpha]_D^{20}$: + 7,61° (FR., T.). $[\alpha]_D^{100}$: + 11,75° (FR., T.).

Dipropylester $C_{14}H_{20}O_8Cl_2 = C_8H_6Cl_2O_8(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp_{15}: 204—205°. D^{17}: 1,245 (FREUNDLER). $[\alpha]_D$: + 11,6°. Für die Lösung von 3,6 g in 60 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$: + 9,9° und für die Lösung von 2,59 g in 40 ccm Aethylenbromid: + 17,2°.

Diisobutylester $C_{16}H_{24}O_8Cl_2 = C_8H_6Cl_2O_8[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Dickflüssig. Kp_{13}: 210° bis 215°. D^{20}: 1,195 (FREUNDLER). $[\alpha]_D$: + 13,9°. Für die Lösung von 1,05 g in 20 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: + 11,2° und für die Lösung von 1,03 g in 20 ccm CS_2: + 30,7°.

Bis-Dichloracetylweinsäure $C_8H_6O_8Cl_4 = CO_2H.CH(O.CO.CHCl_2).CH(O.CO.CHCl_2).CO_2H$. **Dimethylester** $C_{10}H_{10}O_8Cl_4 = C_8H_4Cl_4O_8(CH_3)_2$. Schmelzp.: 64—65°. Kp_{15}: 220° bis 221°. D^{19}_4: 1,5058. $[\alpha]_D^{19,2}$: + 11,97°. $[\alpha]_D^{98,5}$: + 10,96° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 189).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_8Cl_4 = C_8H_4Cl_4O_8(C_2H_5)_2$. Kp_{15}: 225°. D^{21}_4: 1,4080. $[\alpha]_D^{16}$: + 16,30°. $[\alpha]_D^{100}$: + 17,08° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 188).

Trichloracetylweinsäure $C_6H_5O_7Cl_3 = CO_2H.CH(OCO.CCl_3).CH(OH).CO_2H$. **Dimethylester** $C_8H_9O_7Cl_3 = (CO_2CH_3)CH(OC_2Cl_3O)CH(OH)(CO_2.CH_3)$. Schmelzp.: 79—80°. D^{17}_4: 1,5083. $[\alpha]_D^{17}$: + 8,29°. $[\alpha]_D^{100}$: + 10,15° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 186).

Diäthylester $C_{10}H_{13}O_7Cl_3 = (CO_2.C_2H_5)CH(OC_2Cl_3O).CH(OH)CO_2.C_2H_5$. Kp_{16}: 185°. $D^{11,4}_4$: 1,3970. $[\alpha]_D^{11,6}$: + 15,25°. $[\alpha]_D^{98,5}$: + 17,53° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 185).

Propionylweinsäure $C_7H_{10}O_7 = CO_2H.CH(O.C_3H_5O).CH(OH).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_7 = (CO_2.C_2H_5).CH(O.C_3H_5O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$. Für die Lösung in Aether bei p: 0,9—1,8 ist $[\alpha]_D$: + 2,29° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 13, 206).

Dipropionylweinsäure $C_{10}H_{14}O_8 = (C_3H_5O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{12}H_{18}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 27—27,5°. Kp_{730}: 287—289°. Kp_{12}: 184—185°. D^{15}: 1,181. $[\alpha]_D$: — 10,7° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,85 g in 16 ccm) ist

$[\alpha]_D$: $-12,4^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 310; *A. ch.* [7] **3**, 456). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{16}: 202°. D^{14}: 1,124. $[\alpha]_D$: $0,4^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+1,2^0$. Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREUNDLER, *A. ch.* [7] **4**, 245.

Dipropylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp_{15}: 207°. D^{15}: 1,098. $[\alpha]_D$: $+5,6^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+6,3^0$ (FREUNDLER).

Dinormalbutylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Kp_{12}: 212°. $D^{15,5}$: 1,068. $[\alpha]_D$: $6,9^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,4 g in 25 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+8^0$ (FREUNDLER).

Diisobutylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Kp_{15}: 207—208°. $D^{16,5}$: 1,073. $[\alpha]_D$: $11,4^0$ bei 19°. Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c: 5,134 ist $[\alpha]_D$: $+10,2^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 367; *A. ch.* [7] **3**, 467). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Butyrylweinsäure $C_8H_{12}O_7 = CO_2H.CH(O.C_4H_7O).CH(OH).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{20}O_7 = C_8H_{10}O_7(C_2H_5)_2$. Für die Lösung in Aether bei p: 1,84 ist $[\alpha]_D$: $1,84^0$ (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 207).

Diisobutylester $C_{16}H_{28}O_7 = C_8H_{10}O_7(C_4H_9)_2$. Für die Lösung in Alkohol bei p: 1,097 ist $[\alpha]_D$: $+9,7^0$ (G., F.).

Dibutyrylweinsäure $C_{12}H_{18}O_8 = (C_4H_7O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{14}H_{22}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{731}: 300—302°. Kp_{26}: 212°. D^{14}: 1,145. $[\alpha]_D$: $-15,1^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,05 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D$: $-12,6^0$ (FREUNDLER).

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{24}: 212—215°. $D^{15,5}$: 1,105. $[\alpha]_D$: $-0,8^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,94 g in 17 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+0,3^0$ (FREUNDLER).

Dipropylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp_{28}: 221—222°. $D^{15,5}$: 1,067. $[\alpha]_D$: $+5,2^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,86 g in 16 ccm) ist $[\alpha]_D$: $6,2^0$ (FREUNDLER). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Dinormalbutylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Kp_{15}: 225°. D^{16}: 1,048. $[\alpha]_D$: $+6^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist $[\alpha]_D$: $7,2^0$ (FREUNDLER).

Diisobutylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Kp_{20}: 221—223°. D^{16}: 1,050. $[\alpha]_D$: $+8,5^0$ bei 19°. Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c: 5,4372 ist $[\alpha]_D$: $+8,1^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 467).

Diisobutyrylweinsäure $C_{12}H_{18}O_8 = (C_4H_7O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{14}H_{22}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°. Für die alkoholische Lösung (0,72 g in 12 ccm) ist $[\alpha]_D$: $-13,4^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 469).

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$. Flüssig. D^{17}: 1,095. $[\alpha]_D$: $-1,5^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,04 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D$: $-1,4^0$ (FREUNDLER).

Dipropylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{12}H_{16}O_8.(C_3H_7)_2$. Flüssig. D^{16}: 1,066. $[\alpha]_D$: $+2,2^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,03 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+4,7^0$ (FREUNDLER).

Diisobutylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. $D^{16,5}$: 1,048. $[\alpha]_D$: $+8,4^0$. Für die alkoholische Lösung (1,03 g in 19 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+10,1^0$ (FREUNDLER).

Dinormalvalerylweinsäure $C_{14}H_{22}O_8 = (C_5H_9O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{11}: 208—210°. D^{18}: 1,101. $[\alpha]_D$: $-16,1^0$. Für die alkoholische Lösung (0,89 g in 16 ccm) ist $[\alpha]_D$: $-12,9^0$ (FREUNDLER). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREUNDLER.

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{12}: 214—215°. D^{12}: 1,068. $[\alpha]_D$: -2^0. Für die alkoholische Lösung (1 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D$: $-0,7^0$ (FR.).

Dipropylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp_{12}: 223°. $D^{16,5}$: 1,050. $[\alpha]_D$: $+3,3^0$. Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+3,6^0$ (FR.).

Dinormalbutylester $C_{22}H_{38}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Kp: 340—350°. Kp_{26}: 243°. D^{13}: 1,031. $[\alpha]_D$: $+4,8^0$. Für die alkoholische Lösung (0,85 g in 16 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+6^0$ (FR.).

Diisobutylester $C_{22}H_{38}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. $D^{18,5}$: 1,032. $[\alpha]_D$: $+7,4^0$. Für die alkoholische Lösung (0,81 g in 16 ccm) ist $[\alpha]_D$: $+7,7^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 468).

Diisovalerylweinsäure $C_{14}H_{22}O_8 = (C_5H_9O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(CH_3)_2$. Flüssig. $D^{16,5}$: 1,107. $[\alpha]_D$: $-13,9^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,26 g in 23 ccm) ist $[\alpha]_D$: $-9,4^0$ (FR., *Bl.* [3] **11**, 369; *A. ch.* [7] **3**, 471).

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_2H_5)_2$. Flüssig. $D^{17,5}$: 1,067. $[\alpha]_D$: $-1,4^0$ (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,08 g in 20 ccm) ist $[\alpha]_D$: $0,5^0$ (FREUNDLER).

Dipropylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_3H_7)_2$. Flüssig. $D^{18,5}$: 1,049. $[\alpha]_D$: + 0,7° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,15 g in 20 ccm) ist $[\alpha]_D$: 1,7° (FREUNDLER).

Diisobutylester $C_{22}H_{38}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. D^{18}: 1,028. $[\alpha]_D$: + 5,7° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D$: + 6,0° (FREUNDLER).

Dicaproylweinsäure $C_{16}H_{26}O_8 = (C_6H_{11}O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{18}H_{30}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(CH_3)_2$. Flüssig. D^{14}: 1,078. $[\alpha]_D$: — 15,9° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,17 g in 21 ccm) ist $[\alpha]_D$: — 12,4° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 313).

Diäthylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(C_2H_5)_2$. Flüssig. $D^{14,5}$: 1,049. $[\alpha]_D$: — 3,1° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1 g in 22 ccm) ist $[\alpha]_D$: — 1,1° (FREUNDLER).

Dipropylester $C_{22}H_{38}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp_{40}: 242—243°. D^{15}: 1,027. $[\alpha]_D$: + 2,2° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,2 g in 22 ccm) ist $[\alpha]_D$: + 3,6°. (FREUNDLER). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 245.

Diisobutylester $C_{24}H_{42}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. D^{13}: 1,013. $[\alpha]_D$: 6° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,98 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D$: + 5,5° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 468).

Diönanthweinsäure $C_{18}H_{30}O_8 = (C_7H_{13}O.O)_2C_2H_2(CO_2H)_2$. **Dipropylester** $C_{24}H_{42}O_8 = C_{18}H_{28}O_8(C_3H_7)_2$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. D^{20}: 1,013. Brechungsvermögen: FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 829).

2) ****Linksweinsäure*** (*S. 797*). *Darst.* Man trägt in eine siedende wässerige Traubensäurelösung halb so viel Cinchonin ein, als zur Bildung des sauren Salzes erforderlich ist. Beim Erkalten krystallisirt reines l-weinsaures Cinchonin (MARCKWALD, *B.* **29**, 42; vgl. BREMER, *B.* **13**, 352). — Die Affinität der Rechtsweinsäure und der Linksweinsäure gegenüber einer und derselben optisch activen Base ist gleich (M., CHWOLLES, *B.* **31**, 783).

3) ****Traubensäure*** $C_4H_6O_6 + H_2O = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$ (*S. 798—800*). *B.* Aus racemischer Diaminobernsteinsäure und HNO_2 (FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1989). Das Nitril entsteht neben Mesoweinsäurenitril aus Glyoxal und HCN (POLLAK, *M.* **15**, 480). — *Darst.* Durch 2-stdg. Kochen von 100 g Rechtsweinsäure mit 350 g Aetznatron in 700 g Wasser erhält man ca. 50 g Traubensäure neben ca. 30 g Mesoweinsäure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 83). — D: 1,697 (WALDEN, *B.* **29**, 1701). Durch Erhitzen mit Normal-Salzsäure auf 130—140° findet theilweise Umwandlung in Mesoweinsäure — rascher als im umgekehrten Sinne — statt (H., *R.* **17**, 77). — *Kaliumracemat $K_2.C_4H_4O_6$. Ausser dem Bihydrat existirt auch ein Monohydrat $K_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. Sowohl das Monohydrat als das Bihydrat spalten beim Erhitzen Wasser ab (bei 30° bezw. 70°) unter Bildung von Kaliumtartrat (VAN'T HOFF, MÜLLER, *B.* **32**, 858). — $Rb_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Das Gemisch von d- und l-Rubidiumtartrat geht bei 40,4° in das Racemat über, welches unterhalb dieser Temperatur stabil ist. 100 Mol.-Gew. Wasser lösen bei 25° 10,9 Mol.-Gew. reines d-Tartrat, 10,91 Mol.-Gew. reines Racemat, 13,03 Mol.-Gew. Tartratgemisch (v. H., M., *B.* **31**, 2206). — *$Ba.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Krystallisirt bei 0° mit $5H_2O$ in mikroskopischen Blättchen (LOSSEN, RIEBENSAHM, *A.* **292**, 313). — $Ba.C_4H_4O_6 + 5H_2O$. Monoklin-holoëdrisch (MÜGGE, *C.* **1899** II, 245).

Di-l-Amylester $C_{14}H_{26}O_6 = C_4H_4O_6(C_5H_{11})_2$ (aus optisch activem Amylalkohol $[\alpha]_D$: — 4,8°). Kp_{16}: 201—202° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,064. n: 1,4501. $[\alpha]_D$: + 3,37° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 386).

***Diäthoxylbernsteinsäurediäthylester** $C_{12}H_{22}O_6$ (*S. 800, Z. 3 v. u.*) *ist zu streichen* (vgl. PUM, *M.* **14**, 492).

***Diacetyltraubensäurediäthylester** $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5.O_2C.CH(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ (*S. 801*). Kryoskopisches Verhalten: PATERNO, MANUELLI, *R. A. L.* [5] **6** I, 401.

4) ****Inactive Weinsäure, Mesoweinsäure, Antiweinsäure*** $C_4H_6O_6 + H_2O$ (*S. 801*). *B.* Aus Mesodiaminobernsteinsäure und HNO_2 (FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1986). Siehe das Nitril (Spl. zu I, S. 1480) (POLLAK, *M.* **15**, 471). Beim Kochen von Rechts-Weinsäure mit verdünntem Alkali in geringer Menge (MEISSNER). {Leichter erhält man die inactive Weinsäure .... mit 4 ccm Wasser auf 165° .... JUNGFLEISCH, *Bl.* **19**, 901}; vgl. hierzu: MEISSNER, *B.* **30**, 1576. — *Darst.* Aus Rechts-Weinsäure durch Kochen mit Natronlauge, siehe oben unter Traubensäure. — Schmelzp.: 140° (wasserfrei) (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **29**, 1702). D: 1,666. Affinitätsconstante K: 0,060 (W.). — Durch Erhitzen mit Normal-Salzsäure auf 130—140° findet theilweise Umlagerung in Traubensäure statt (HOLLEMAN, *R.* **17**, 77). — *$Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Monoklin-holoëdrisch (MÜGGE, *C.* **1899** II, 245). — $Ba.C_4H_4O_6 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. 1 Thl. löst sich in 1600 Thln. kochendem Wasser (LOSSEN, RIEBENSAHM, *A.* **292**, 317).

Diäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 55° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 385).

Di-l-Amylester $C_{14}H_{26}O_6 = C_4H_4O_6(C_5H_{11})_2$. (Aus optisch activem Amylalkohol $[\alpha]_D$: — 4,8°). Erstarrt nach längerem Stehen. Kp_{17}: 203—204° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,0658. n: 1,4530. $[\alpha]_D$: + 4,77° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 385).

Mikrochemischer Nachweis der Weinsäure-Modificationen neben einander und quantitative Trennung von einander: HOLLEMAN, *R.* **17**, 69. — Verhalten der vier stereoisomeren Weinsäuremodificationen im Thierkörper: BRION, *H.* **25**, 283.

3. * Säuren $C_5H_8O_6$ (*S. 802*).

S. 802, Z. 20 v. o. statt: „$CO_2H.C(CH_2OH).CO_2H$“ lies: „$CO_2H.C(CH_2OH)_2.CO_2H$“.

4) ***Itaweinsäure, 2-Methylsäure-Butandiol(1,2)-Säure(4)*** $OH.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 802*). *B.* Durch Oxydation von Itaconsäure mit Permanganat. Bei Zusatz von $CaCl_2$ und Erhitzen fällt das Ca-Salz aus (FITTIG, KÖHL, *A.* **305**, 47).

Anhydrid, Oxyparaconsäure $C_5H_6O_5 = \begin{matrix} CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2 \\ O \qquad\qquad\qquad CO \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von Itaconsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben etwas Itaweinsäure (FITTIG, KÖHL, *A.* **305**, 45). — Blumenkohlartige Aggregate aus Aceton-Tetrachlorkohlenstoff. Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton. — $Ca(C_5H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Schöne Krystalle aus Wasser. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_5O_5)_2$. Gummiartige Masse. — Ag-Salz. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

6) ***Dioxybrenzweinsäure, 2-Methyl-Butandiol(2,3)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)(OH).CH(OH).CO_2H$.

Diäthoxybrenzweinsäure $C_9H_{16}O_6 = CO_2H.C(CH_3)(O.C_2H_5).CH(O.C_2H_5).CO_2H$. B. Aus ihrem Diäthylester (s. u.) in der Kälte durch verdünnte Kalilauge oder Salzsäure (LEIGHTON, *Am.* **20**, 144). — Oel. — $Ag_2.C_9H_{14}O_6$ und Bleisalz fast unlöslich, die übrigen Salze leicht löslich.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_6 = C_9H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Citradibrombrenzweinsäureester durch Behandlung mit Natriumäthylat (etwas mehr als 2 Mol.-Gew.) neben Aethoxycitraconsäureester. Aus Aethoxycitraconsäureester durch Natriumäthylat (LEIGHTON, *Am.* **20**, 144). — Oel. Kp_{15}: 157°.

4. * Säuren $C_6H_{10}O_6$ (*S. 802—804*).

5) und 6) ***Dimethylweinsäure*** $\begin{matrix} CH_3.C(OH).CO_2H \\ CH_3.C(OH).CO_2H \end{matrix} + H_2O$ (*S. 803*). *Die im Hauptwerk S. 803 unter Nr. 6 aufgeführte Dimethyltraubensäure ist als identisch mit der Dimethylweinsäure erkannt worden.* Vgl. BÖTTINGER, *B.* **25**, 397. — *B.* {Bei der Einwirkung von Zink auf Brenztraubensäure, neben Milchsäure (B., *A.* **188**, 315;} *B.* **25**, 397). — Schmelzp.: 177—178°.

9) ***Chitarsäure.*** *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Chitaminsäure (Spl. zu Bd. I, S. 830), gelöst in 60 ccm Normal-Salzsäure bei 0° allmählich mit 10 g $AgNO_2$ (E. FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 145). Zur Reinigung stellt man das Calciumsalz dar. — Krystalle. Für eine 9%ige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D$: +4,23°. — $Ca(C_6H_9O_6)_2 + 4H_2O$. Glänzende Krystalle.

5. * Säuren $C_7H_{12}O_6$ (*S. 804—806*).

1) ****Chinasäure*** $(OH)_4C_6H_7.CO_2H$ (*S. 804*). Optische Drehung in Gegenwart von Uranylsalz: WALDEN, *B.* **30**, 2891.

S. 805, Z. 10 v. u. statt: „Krystalle“ lies: „Tafeln“.

3) ***α,α-Dimethyl-α',β-Dioxyglutarsäure, 2,2-Dimethyl-Pentandiol(3,4)-Disäure*** $HO_2C.CH(OH).CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. Baryumsalz $Ba.C_7H_{10}O_6$. *B.* Durch längeres Kochen der Lactonsäure $C_7H_{10}O_5$ (s. u.) oder von γ-Cyan-α-Dimethylacetessigester mit Barytwasser (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 144). Sehr wenig löslich.

Anhydrid, Lactonsäure $C_7H_{10}O_5 = \begin{matrix} HO_2C.CH.CH(OH).C(CH_3)_2 \\ O \qquad\qquad\qquad CO \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Cyan-α-Dimethylacetessigsäuremethylester mit conc. Salzsäure auf 130—140° (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 141; LAWRENCE, *Soc.* **75**, 419). Bei Anwendung von 50%iger Schwefelsäure (statt conc. Salzsäure) entsteht nebenbei eine stereoisomere (?) Säure $C_7H_{10}O_5$ (Schmelzp.: 96°) (L.). — Grosse, wasserhelle Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 214°. Kp: 320—330° unter theilweiser Zersetzung; unter vermindertem Druck unverändert destillirbar.

Ziemlich löslich in siedendem Essigester und Alkohol, weniger in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Krystallisirt unverändert aus conc. Schwefelsäure; beständig gegen rauchende Salpetersäure und Permanganat. Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 130° zum Lacton der α,α-Dimethyl-α'-Oxyglutarsäure reducirt. — $Ca(C_7H_9O_5)_2 + 4aq$. Warzenförmig gruppirte Nadeln aus Wasser. Etwas löslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_9O_5)_2$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_9O_5$. Prismen.

Methylester $C_8H_{12}O_5 = C_7H_9O_5.CH_3$. Weisse Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Kp: 285° (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 420). Leicht löslich in heissem Wasser. Beständig gegen rauchende Salpetersäure.

Aethylester $C_9H_{14}O_5 = C_7H_9O_5.C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°. Kp_{18}: 169—170° (L., *Soc.* **75**, 421).

Acetylderivat der Lactonsäure $C_9H_{12}O_6 = HO_2C.CH.CH(O.COCH_3).C(CH_3)_2$. *B.*
O——————CO

Durch Erhitzen der Lactonsäure mit Essigsäureanhydrid (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 144). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 135° (C., G.); 136° (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 421). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_9H_{11}O_6$. Nadeln. — Anilinsalz. Schmelzp.: 121°.

4) ***Dioxyisopropyl-Bernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentandiol(1,2)-Säure(5)*** $OH.CH_2.C(OH)(CH_3).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen von Isoheptodilacton (s. u.) mit Basen (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 229). — $Ca.C_7H_{10}O_6 + 1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_{10}O_6 + H_2O$. Undeutlich krystallisirt. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_6$. Flockiger Niederschlag.

O —CO

Anhydrid, Isoheptodilacton $C_7H_8O_4 = CH_2.C(CH_3).CH.CH_2$. *B.* Man lässt Brom-
O————CO

isoterebinsäure (S. 365) mit überschüssiger Natronlauge 2 Tage stehen und äthert die angesäuerte Flüssigkeit aus (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 227). — Undurchsichtige Krystalldrusen aus Wasser. Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Wasser. Beim Kochen mit Basen entstehen die Salze der Dioxyisopropyl-Bernsteinsäure.

5) ***Dioxyisopropyl-Bernsteinsäure, 2-Methylol-3-Methylsäure-Pentanol(1)-Säure(5)*** $CH_2(OH).CH(CH_2OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, Oxyisoterebinsäure $C_7H_{10}O_5 = CH_2.CH(CH_2.OH).CH.CH_2.CO_2H$? (vgl.
O——————CO

FITTIG, *A.* **304**, 136). *B.* Neben Isoheptodilacton (s. o.) beim Stehen von Bromisoterebinsäure mit Alkalien, als Hauptproduct bei langem Kochen mit Wasser. Die Lösung wird 50—60 Mal mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 233). — Wasserhelle, monosymmetrische Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Chloroform. Beim Kochen mit starken Basen entstehen Salze einer zweibasischen Dioxysäure $C_7H_{12}O_6$. — $Ca(C_7H_9O_5)_2 + ^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_9O_5)_2 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. Amorph. — $Ag.C_7H_9O_5$. Prismatische Krystalle aus Wasser.

6. * Säuren $C_8H_{14}O_6$ (*S. 806*).

1) ****Suberoweinsäure, 2,7-Dioxykorksäure, Oktandiol(2,7)-Disäure*** $CO_2H.CH(OH).[CH_2]_4.CH(OH).CO_2H$ (*S. 806*). *B.* Der Diäthylester entsteht neben viel Diäthoxykorksäureäthylester aus Dibromkorksäure und Natriumäthylat (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 665). Durch Kochen von Dibromkorksäure mit Barytwasser (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* **31**, 2106). — Undeutliche Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Liefert bei der Einwirkung von PbO_2 den Doppelaldehyd der Adipinsäure bezw. dessen Anhydroproduct, den Δ^1-Cyclopentenaldehyd(1). — $Ag_2.C_8H_{12}O_6$.

***Diäthyläthersäure** $C_{12}H_{22}O_6 = (C_2H_5O)_2C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (*S. 806*). {*B.* Beim Kochen von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, *B.* **18**, 819;} vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 665).

2) ***Dimethyldioxyadipinsäuren, 2,5-Dimethyl-Hexandiol(2,5)-Disäure*** $CH_3.C(OH,CO_2H).CH_2.CH_2.C(CH_3,OH).CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Eintröpfeln bei 0° von 52,3 g Salzsäure (D: 1,18) in das Gemisch aus 30 g Acetonylaceton und 34,2 g KCN entsteht Dimethyldioxyadipinsäurenitril. Man lässt 3 Tage stehen, setzt das gleiche Volumen conc. Salzsäure hinzu und lässt wieder einige Tage lang kalt stehen. Man erhält drei isomere Säuren, die durch fractionirte Krystallisation aus Wasser getrennt werden (ZELINSKY, ISAJEW, *B.* **29**, 819).

α-Derivat. Monokline Prismen. Schmelzp.: 212°. 100 g Wasser lösen bei 17° 2,2 g (ZELINSKY, ISAJEW). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0317. Sehr wenig löslich in siedendem Aether und Alkohol. — Saures Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser.

β-Derivat. Kugeln. Schmelzp.: 200—207° (ZELINSKY, ISAJEW).

γ-Derivat (?). Entsteht nur in geringer Menge. Schmelzp.: 191—192° (ZELINSKY, ISAJEW). Bedeutend löslicher in Wasser als das α-Derivat.

3) ***α-Methyl-α-Aethyl-α'β-Dioxyglutarsäure, 3-Methyl-3-Methylsäure-Hexandiol(4,5)-Säure(6)*** $CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$.

Anhydrid, Lactonsäure $C_8H_{12}O_5 = CO_2H.CH.CH(OH).C(CH_3).C_2H_5$ (O—CO bridge). Schmelzp.: 165° (LAWRENCE, *Soc.* 75, 422).

4) ***s-Trimethyldioxyglutarsäure, 2,3,4-Trimethylpentandiol(2,4)-Disäure*** $CH_3.C(OH,CO_2H).CH(CH_3).C(CH_3,OH).CO_2H$. *B.* Entsteht neben dem Anhydrid bei mehrtägigem Stehen des Nitrils (s. Spl. zu S. 1481) mit rauchender Salzsäure (ZELINSKY, TSCHUGAJEW, *B.* 28, 2941). — Nadeln (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 83—84°. Spaltet schon bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure $1 H_2O$ und beim Destilliren $2 H_2O$ ab.

Anhydrid $C_8H_{12}O_5$. *B.* Siehe die Trimethyldioxyglutarsäure (ZELINSKY, TSCHUGAJEW). Das Calciumsalz entsteht beim Eindampfen der wässerigen Lösung von trimethyldioxyglutarsaurem Calcium (Z., T.). Bei längerem Stehen von Trimethyldioxyglutarsäure über Schwefelsäure im Vacuum (Z., T.). — Warzen (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzpunkt: 119—120°. Wird sehr leicht in Trimethyldioxyglutarsäure zurückverwandelt. — $Ca(C_8H_{11}O_5)_2$.

Anhydrid $C_8H_{10}O_4$. *B.* Bei der Destillation von Trimethyldioxyglutarsäure (ZELINSKY, TSCHUGAJEW, *B.* 28, 2942). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

5) ***2,3,3-Trimethylpentandiol(2,4)-Disäure*** $CO_2H.C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2.CH(OH).CO_2H$.

Anhydrid, Glycidsäure $C_8H_{12}O_5 = CO_2H.C(CH_3).C(CH_3)_2.CH.CO_2H$ (O bridge) s. Balbiano's Säure, S. 379 Nr. 8.

6) ***Oxydiaterpensäure*** $OH.C(CH_3)_2.CH\Big<{CH(OH).CO_2H \atop CH_2 - CO_2H}$ oder $ {OH.CH_2 \atop CH_3}\Big>C(OH).CH\Big<{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$?. *B.* Beim Kochen der Anhydride $C_8H_{12}O_5$ oder $C_8H_{10}O_4$ (s. u.) mit Kalilauge (BEST, *B.* 27, 1220). Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Oxyterpenylsäure und Wasser. — $Ag_2.C_8H_{12}O_6$. Niederschlag.

Anhydrid, Oxyterpenylsäure $C_8H_{12}O_5 = {O \text{———} C(CH_3)_2 \atop CO.CH_2.CH.CH(OH).CO_2H} = {CH_2(OH) \atop CH_3}\Big>C\Big<{CH\Big<{CH_2.CO_2H \atop CH_2} \atop O.CO}$. *B.* Entsteht neben β-Propenylglutarsäure (S. 336) beim Schütteln von Carvon (30 g) (s. Hptw. Bd. II, S. 768: Carvol) mit $2^1/_2$ L. $KMnO_4$-Lösung von 4% (BEST, *B.* 27, 1218; vgl. WALLACH, *A.* 275, 156; *B.* 27, 1495; TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2148). Man säuert das Filtrat vom MnO_2 mit HCl an und dampft wiederholt bis zur völligen Entfernung von Essigsäure ein. Die mit Aether extrahirte wässerige Lösung dampft man bis zur beginnenden Abscheidung von KCl ein. — Bei der Oxydation von Limonen (Hptw. Bd. III, S. 523) durch $KMnO_4$ (GODLEWSKY, *Ж.* 28, 140; 31, 211; *C.* 1899 I, 1241). — Monokline (LAGORIS, *Ж.* 28, 143) Tafeln und Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 192,5° (nicht unzersetzt) (W.); 174,5° (G.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und CS_2. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Oxydiaterpensäure (s. o.). Beim Erhitzen mit HJ entsteht Terpenylsäure (S. 366). Zerfällt bei 195—200° in das Anhydrid $C_8H_{10}O_4$ (s. u.) und Wasser. — $Ag.C_8H_{11}O_5$. Niederschlag.

Oxyterpenylsäuremethylester $C_9H_{14}O_5 = C_8H_{11}O_5.CH_3$. *B.* Man übergiesst oxyterpenylsaures Silber mit CH_3J und dunstet nach einem Tage im Vacuum ein (BEST, *B.* 27, 1221). — Dickes Oel.

Anhydrid $C_8H_{10}O_4 = {O.CO.CH_2 \atop CH_2.C(CH_3) \text{——} O.CO}\Big>CH.CH_2$?. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 195—200° von Oxyterpenylsäure (BEST; TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2149). Entsteht auch aus dem

Silbersalz der Oxyterpenylsäure und CH_3J bei 100° (B.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 129°. Kp_{10}: 310°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Kali entsteht zum Theil Oxydiaterpensäure.

7. * Säuren $C_9H_{16}O_6$ (*S. 806*).

2) ***αα-Diäthyl-α'β-Dioxyglutarsäure, 3-Aethyl-3-Methylsäure-Hexandiol(4,5)-Säure(6)*** $CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$.

Anhydrid, Lactonsäure $C_9H_{14}O_5 = CO_2H.CH.CH(OH).C(C_2H_5)_2$ (O——CO). Schmelzp.: 159° (Lawrence, *Soc.* **75**, 423).

3) ***Dioxyisoamyl-Bernsteinsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptandiol(3,4)-Säure(7)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, Isononodilacton $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH.CH.CH.CH.CH_2$ (O——CO, O——CO). *B.* Durch Kochen von Bromisobutylisoparaconsäure (S. 369) mit Wasser (Fittig, Erlenbach, *A.* **304**, 322). — Weisse, fadenförmige Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform. Giebt mit Barytlösung beim Kochen ein Salz $Ba.C_9H_{14}O_6$.

8. * 2,9-Dioxysebacinsäure, Dekandiol(2,9)-Disäure $C_{10}H_{18}O_6 = CO_2H.CH(OH).C_6H_{12}.CH(OH).CO_2H$ (*S. 806*).

B. {Beim Kochen von 2,9-Dibromsebacinsäure mit Wasser und Silberoxyd (Claus, Steinkauler, *B.* **20**, 2888)} oder von dibromsebacinsaurem Natrium mit Wasser (Weger, *B.* **27**, 1215). Beim 3-stdg. Kochen von Dibromsebacinsäure mit überschüssigem Barytwasser (Baeyer, *B.* **30**, 1962). — Schmelzp.: 124° (W.). Unlöslich in Ligroïn. HNO_3 oxydirt zu Adipinsäure und Oxalsäure. Wird von PbO_2 zum Doppelaldehyd der Korksäure oxydirt.

9. Dioxyheptyl-Bernsteinsäure, 3-Methylsäure-Dekandiol(4,5)-Säure(1)

$C_{11}H_{20}O_6 = CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid, Undekodilacton $C_{11}H_{16}O_4 = CH_3.(CH_3)_4.CH.CH.CH.CH_2$ (O——CO, O——CO). *B.* Man erhitzt Bromhexylisoparaconsäure (S. 371) 10 Stunden mit Wasser (Fittig, Stuber, *A.* **305**, 16). — Weisse, warzenähnliche Aggregate aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 66—67°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

C. * Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ (*S. 807—815*).

1. * Säuren $C_4H_4O_6$ (*S. 807*).

1) * ***Methantricarbonsäure, Methylsäure-Propandisäure*** $CH(CO_2H)_3$ (*S. 807*).

* **Triäthylester** $C_{10}H_{16}O_6 = C_4HO_6(C_2H_5)_3$ (*S. 807*). *B.* Bei der Zersetzung von Carboxäthyloxalessigester ($C_2H_5.O.CO.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$) durch Destillation (Bouveault, *Bl.* [3] **19**, 79). — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entsteht Aethanhexacarbonsäureester. Mit o-Nitrobenzylchlorid entsteht Bis-o-Nitrobenzylmalonsäureester (Reissert, *B.* **29**, 638).

2) * ***Oxaloxyessigsäure, Butanolondisäure*** $CO_2H.CO.CH(OH).CO_2H$ (*S. 807*).

* **Aethoxyloxalessigsäureäthylester** $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_5O_2C.CO.CH(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$ (*S. 807*). Geht bei 180—200° unter Abspaltung von CO in Aethoxymalonester über (Wislicenus, Muenzesheimer, *B.* **31**, 552).

3) ***Butendiolsäure*** $CO_2H.C(OH):C(OH).CO_2H$. a) ***α-Säure, Dioxymaleïnsäure*** $C_4H_4O_6 + 2H_2O$. *B.* Man kocht eine heiss gesättigte, wässerige Lösung von 250 g Weinsäure mit 1 g Eisenpulver (ferrum reductum), bis Lösung erfolgt, kühlt die filtrirte Lösung auf 0° ab und fügt allmählich 20 Vol. Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis die Lösung 2—3 Minuten lang dunkelgrün bleibt. Man bringt dieselbe dann in ein Kältegemisch und fügt durch einen feinen Trichter allmählich 1/10 Vol. rauchende Schwefelsäure hinzu. Man lässt 1 Tag bei 0° stehen und saugt dann die gefällten Krystalle ab (Fenton, *Soc.* **65**, 901). — Perlmutterglänzende, orthorhombische Täfelchen. Die

im Vacuum entwässerte Substanz zersetzt sich gegen 155°, ohne zu schmelzen Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Essigsäure, leicht in Alkohol. K: 7,2 bei 25° (SKINNER, *Soc.* **73**, 482). — Wird von Brom und Eisessig zu Dioxyweinsäure oxydirt. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glykolaldehyd und CO_2. Reducirt Kupferlösung. $FeCl_3$ erzeugt eine schwärzliche Färbung, die auf Zusatz von Kali violett wird. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure zu Traubensäure und dann zu Bernsteinsäure reducirt. Verbindet sich direct mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid des Diacetylderivates. Wird von HBr in die β-Säure umgewandelt. — $(NH_4)_2.C_4H_2O_6$ (bei 90°). Tafeln. — $(NH_3O)_2.C_4H_4O_6$. Prismen (*Soc.* **69**, 549). Schmelzp.: 115—117° (explosionsartig). — $Na_2.C_4H_2O_6$ (im Vacuum getrocknet). Lange Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester $C_6H_8O_6 = C_4H_2O_6(CH_3)_2$. Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: gegen 151° (FENTON). Sehr wenig löslich in kaltem Aether und Essigsäure.

Diäthylester $C_8H_{12}O_6 = C_4H_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. Beim Einleiten von HBr in ein Gemisch der Säure und absoluten Aether (FENTON, *Soc.* **69**, 555). — Lange Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetyldioxymaleïnsäure-Dimethylester $C_{10}H_{12}O_8 = CH_3O.CO.C(O.C_2H_3O):C(O.C_2H_3O).CO_2.CH_3$. *B.* Bei ³/₄-stdg. Kochen von Dioxymaleïnsäure-Dimethylester mit viel Acetylchlorid (FENTON). — Lange, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 101,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Diacetyldioxymaleïnsäureanhydrid $C_8H_6O_7 = O<\begin{matrix}CO.C.O.C_2H_3O\\ \vdots\\ CO.C.O.C_2H_3O\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (FENTON, *Soc.* **69**, 550). — Tafeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 98°.

b) ***β-Säure, Dioxyfumarsäure*** $C_4H_4O_6 + 2H_2O$. *B.* Ein Gemisch aus 1 Thl. α-Säure und 30 Thln. Eisessig wird unter Kühlung mit HBr gesättigt, bleibt 1—2 Tage stehen, wird dann einige Stunden auf 75° erhitzt, nach einigen Tagen wieder mit HBr gesättigt u. s. w. und schliesslich im Vacuum eingeengt (FENTON, *Soc.* **69**, 558). Aus dem Rückstande scheidet sich eine Verbindung $C_8H_{10}O_9$ aus, die aus Aether in sehr zerfliesslichen Prismen krystallisirt und sich sehr leicht in Wasser und Aether löst. Beim Erhitzen verliert sie 2 Mol.-Gew. Essigsäure und hinterlässt das Anhydrid $C_4H_2O_5$. Dieses ist sehr zerfliesslich, löst sich leicht in Wasser und Aether und verhält sich wie eine einbasische Säure. Beim Umkrystallisiren der Verbindung $C_8H_{10}O_9$ oder des Anhydrids $C_4H_2O_5$ entsteht die β-Säure. — Durch Reduction von Dioxyweinsäure mit Zn und verdünnter Schwefelsäure oder mit H_2S oder $SnCl_2$ (FENTON, *Soc.* **73**, 77). — Prismen oder Nadeln. Löst sich bei 15° in etwa 200 Thln. Wasser. K: 8,2 bei 25° (SKINNER, *Soc.* **73**, 488). — Das Anilinsalz ist beständiger als jenes der α-Säure.

2. *Aethenyltricarbonsäure, 2-Methylsäure-Butandisäure $C_5H_6O_6 = (CO_2H)_2CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 807*).

$Na_3.C_5H_3O_6$ (Exsiccatortrocken). Hygroskopisch (WISLICENUS, NASSAUER, *B.* **27**, 798). — $Ba_3(C_5H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 104°). Niederschlag.

Trimethylester $C_8H_{12}O_6 = C_5H_3O_6(CH_3)_3$. Dicke, 6-seitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 34,5° (BISCHOFF, *B.* **29**, 967).

*Triäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$ (*S. 807*). *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen auf 170° von Oxalbernsteinsäuretriäthylester (WISLICENUS, NASSAUER, *B.* **27**, 797). — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

3. *Säuren $C_6H_8O_6$ (*S. 808—809*).

1) ****Carboxyglutarsäure, 2-Methylsäure-Pentandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 808*). *Triäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O(C_2H_5)_3$ (*S. 808*). *B.* {. . . . β-Brompropionsäureäthylester} (oder besser β-Jodpropionsäureäthylester; vgl. BECKH, *B.* **31**, 50) {versetzt . . . .}. — *Darst.* Aus Isaconitsäureester (S. 415) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig bei 100° (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 430). — Kp_{18}: 171°. Durch alkoholisches Ammoniak bei 110—120° entsteht nur das Triamid (kein Spaltungs- oder Ringschliessungsproduct).

2) ****Tricarballylsäure, 3-Methylsäure-Pentandisäure*** $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 808*). *B.* Beim Verseifen von 2,3,3,4-Tetramethylsäure-Pentandisäure-Hexamethylester oder von 2,3,3-Trimethylsäure-Pentandisäure-Pentamethylester durch HCl (BISCHOFF, *B.* **29**, 1279, 1742). — Schmelzp.: 165° (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 129). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck 516,3 Cal. (ST.). Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 212. Reagirt mit Säureanhydriden unter Bildung von

Ketodilactonen: $(R.CO)_2O + CH(CO_2H)(CH_2.CO_2H)_2 - R.CO.OH = R.CO.C(CO_2H)(CH_2.CO_2H)_2 = R.C.CH<\substack{CH_2.CO.O \\ CH_2.CO.O} + CO_2 + H_2O$ (FITTIG, *B.* **30**, 2145). — * $K.C_6H_7O_6$. Hält $2H_2O$ (MASSOL).

Tri-l-Amylester. Kp_{25}: 240°. D^{20}: 0,9973. $[\alpha]_D$: +4,00° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 578).

Dibromtricarballylsäure, 2,3-Dibrom-3-Methylsäurepentandisäure $C_6H_6O_6Br_2 = CO_2H.CH_2.CBr(CO_2H).CHBr.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{14}O_6Br_2 = C_6H_4Br_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen an der Sonne von 6,7 g Brom in eine Lösung von 10 g Aconitsäureester (S. 415) in 20 g CCl_4 (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* **65**, 9). — Flüssig. D^{21}: 1,5354. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen HBr, Oxalsäure und Bernsteinsäure. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Anilaconitsäureesteranhydrid $(CO_2.C_2H_5).C(CO_2.C_2H_5)$: $C<\substack{CO \\ N.C_6H_5}$ und Phenylpyrrolondicarbonsäureester (s. Hptw. Bd. IV, S. 96).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6Br_2 = C_6H_3Br_2O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Aussetzen an die Sonne von 1 Thl. Aconitsäureester, gelöst in 2 Thln. CCl_4, mit 1 Mol.-Gew. Brom (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 342). — Flüssig. Destillirt, selbst im Vacuum, nicht unzersetzt.

6) ***Parabrenztraubensäure, 2-Methyl-Pentanol(2)-on(4)-Disäure*** $CH_3.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen langsam durch spontane Umwandlung der brenztraubensauren Salze in kalter, wässeriger Lösung, rascher bei Gegenwart kleiner Mengen von Condensationsmitteln, wie KCN, KOH u. s. w. (WOLFF, *A.* **305**, 154; vgl. MULDER, *R.* **12**, 87; **13**, 394; **14**, 297, 401). — Ist in freiem Zustande nicht beständig, sondern geht theilweise in die entsprechende Lactonsäure $CH_3.C(CO_2H).CH_2.CO$ (Ketovalerolactoncarbonsäure) über und bildet dann einen farblosen, zähen Syrup, der zu einer gelblichen, amorphen, in Wasser nur noch theilweise löslichen Masse eintrocknet. Zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 70° und verkohlt zum grössten Theile bei der trockenen Destillation. Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge entsteht neben Oxalsäure Methyldihydrotrimesinsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2007). Alkalische Lösungen wandeln zum Theil in Brenztraubensäure um. — $C_6H_6O_6.Ca + 4H_2O$. Verhält sich wie das Ba-Salz, ist aber in Wasser leichter löslich, als dieses. Enthält bisweilen nur $3^1/_2$ Mol. H_2O. — $C_6H_6O_6.Ba + 3^1/_2H_2O$. Weisse, kleinkörnige Masse. Wasserfrei sehr hygroskopisch. Schwer löslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, leichter in Natriumacetatlösung, sehr leicht in Salzsäure. Geht beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure in ein gleich zusammengesetztes, aber $4^1/_2$ Mol. H_2O enthaltendes Salz über. — $C_6H_6O_6.Zn$. Täfelchen oder körniges Pulver, aus Brenztraubensäure und Zinkacetat entstehend. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_6H_6O_6.Pb$. Fällt aus Brenztraubensäurelösung durch Zusatz von Bleiacetatlösung aus. Kleine Tafeln (aus verdünnten Lösungen). — $C_6H_6O_6.Cu + H_2O$.

7) ***Carboxytetrinsäure*** $C_6H_6O_5$ = *Lactonsäure einer Oxyacetbernsteinsäure s. Hptw. Bd. I, S. 774 u. Spl. dazu.*

4. * Säuren $C_7H_{10}O_6$ (*S. 809—811*).

1) *$\alpha\beta\delta$-**Butenyltricarbonsäure, 3-Methylsäure-Hexandisäure, β-Carboxyadipinsäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 809*). *B.* Beim Erhitzen des Anhydrids $C_7H_8O_6$ der 3-Methylsäure-Hexanol(2)-Disäure (Hptw. Bd. I, S. 842, Z. 1 v. o.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 180° (PERLMUTTER, *M.* **13**, 846). — Körner. Schmelzpunkt: 109—111°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Adipinsäure. — $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 10H_2O$. Pulver. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung mit Aethylacetat $3C_7H_{10}O_6 + C_2H_3O_2.C_2H_5$. *B.* Nädelchen, erhalten durch Krystallisiren der Säure aus Essigäther. — Schmelzp.: 101° (nach dem Trocknen im Vacuum). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol.

2) ****Aethyläthenyltricarbonsäure, 2,3-Dimethylsäure-Pentansäure(1)*** $C_2H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (*S. 809*). * Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$ (*S. 810*). Kp: 278° (corr.). D^{20}_4: 1,0583. n: 1,4321. Liefert durch Verseifung Aethylbernsteinsäure (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* **23**, 636).

6) **β-Dimethyläthenyltricarbonsäure, 2-Methylsäure-2,3-Dimethylbutandisäure*** $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 810*). * Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$ (*S. 811*). {*Siedep. 278° (corr.) . . . . bis . . . . zwei isomere Bromäthylbernsteinsäuren*} *ist zu streichen.* *B.* Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und α-Brompropionsäureäthylester oder aus Natriumpropenyltricarbonsäuretriäthylester und CH_3J

(BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 639). — Kp: 279° (corr.). D^{20}_{4}: 1,0661. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., V. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure s-Para- und Antidimethylbernsteinsäure (S. 294).

8) *Die an dieser Stelle aufgeführte *Säure ist mit der unter Nr. 6 beschriebenen 2-Methylsäure-2,3-Dimethylbutandisäure identisch und daher hier zu streichen.*

10) ***α-Carboxyadipinsäure, 2-Methylsäure-Hexandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester (25 g Diäthylmalonat und 3,6 g Natrium, gelöst in 60 ccm absolutem Alkohol) und 23,54 g γ-Chlorbuttersäureester (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 261). Derselbe Ester entsteht aus Oxaladipinsäureester durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlenoxyd (WISLICENUS, SCHWANHÄUSSER, *A.* **297**, 111), beim Erhitzen von Butantetracarbonsäureäthylester mit Natriumäthylat (LEAN, LEES, *Soc.* **71**, 1062), sowie bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Aethylenchlorid (als Nebenproduct) (L., L.). Aus dem Ester entsteht die Säure durch Verseifung mittels alkoholischen Natrons. — Nadeln (aus Benzol + Essigäther). Schmelzp.: 139—140° unter CO_2-Entwickelung und Uebergang in Adipinsäure. Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Essigäther. — $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 2H_2O$. In kaltem Wasser löslicher, als in heissem. — $Ag_3.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Kp_{18}: 175—176° (MONTEMARTINI). Kp_{26}: 192—193° (W., SCH.). Kp_{40}: 200—205° (L., L.). D^{15}: 1,0726 (M.).

11) ***α-Methylcarboxyglutarsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Pentandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriummethylmalonsäureester und β-Jodpropionsäureester (+ Alkohol) (AUWERS, *A.* **292**, 209).

Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$. Oel. Kp_{15}: 164,5—165°. $D^{10,5}$: 1,074 (AUWERS).

12) ***Ketooxypimelinsäure*** $HO_2C.CH(OH).CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ oder $HO_2C.CO.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. Diäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_7H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduction von in Alkohol gelöstem Oxallävulinsäureester (S. 416) mit Al-Amalgam und Wasser (WISLICENUS, GOLDSTEIN, MUENZESHEIMER, *B.* **31**, 626). — Schwach gelbliches Oel. Kp_{16}: ca. 210°. Wird von HJ + P bei 200° zu n-Pimelinsäure reducirt.

13) ***Acetonyläpfelsäure*** $CH_3.CO.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ oder $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Acetoaconitsäuretriäthylester $C_8H_5O_7(C_2H_5)_3$ mit alkoholischem Kali (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* **69**, 533; vgl. *Soc.* **71**, 324). — Monokline (HUTCHINSON, *Soc.* **71**, 324 Anm.) Rhomboëder. Schmelzp.: 145—146°. Aeusserst löslich in Wasser, die Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin direct ohne Wasseraustritt. — $Ba.C_7H_8O_6 + H_2O$ (bei 110°). Pulver. Aeusserst löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinisch. Leicht löslich in siedendem Wasser.

5. * Säuren $C_8H_{12}O_6$ (*S. 811—812*).

1) ****1, 3, 5-Pentantricarbonsäure, 4-Methylsäure-Heptandisäure*** $CO_2H.CH(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 811*). *B.* Beim Erhitzen von 1,3,3,5-Pentantetracarbonsäure auf 200° (HEINKE, PERKIN, *Soc.* **69**, 1510). — Prismen (aus kalter Salzsäure). Schmelzp.: 114—115°.

7) ****α-Carboxy-α'-Isopropylbernsteinsäure, 2,3-Dimethylsäure-4-Methylpentansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (*S. 812*). * Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$ (*S. 812*). Kp_{37}: *180—182° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 273).

10) ***α-Methyl-α-Carboxyadipinsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Hexandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriummethylmalonsäureester und γ-Chlorbuttersäureester (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 265). — Syrup. Die wohl nicht einheitliche Säure (s. u.) zerfällt beim Erhitzen in α-Methyladipinsäure und αβ-Dimethylglutarsäure (S. 302).

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Kp_{12}: 181—183° (M.).

Durch Behandeln von 2-Methylsäure-Hexandisäure-Triäthylester mit $C_2H_5.ONa$ und CH_3J entsteht derselbe (?) Triäthylester (M.). Die aus diesem Ester abgeschiedene Säure ist aber fest und liefert bei der Destillation im Vacuum nur α-Methyladipinsäure.

11) ***α-Aethyl-α-Carboxyglutarsäure, 3,3-Dimethylsäure-Hexansäure(6)*** $CO_2H.CH_2.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriumäthylmalonsäureester und β-Jodpropionsäureester + Alkohol (AUWERS, *A.* **292**, 213).

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Oel. Kp_{25}: 180°. Kp_{35}: 192°. D^{18}: 1,059 (AUWERS).

12) ***ββ-Dimethyl-α-Carboxyglutarsäure, 2-Methylsäure-3,3-Dimethyl-Pentandisäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Triäthylester (PERKIN, *Soc.* **69**, 1472). Man verseift den Ester (1 Thl.) durch 2-stdg. Kochen mit 1 Thl. KOH und Holzgeist. — Bei der Einwirkung alkoholischen Kalis auf ββ-Dimethylpropantetracarbonsäuretetraäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 205). — Körner. Erweicht bei 168° und zersetzt sich bei 173° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl-Gas gefällt. — $Ag_3.\bar{A}$. Niederschlag.

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Man giesst 160 g Malonsäureester in die noch warme Lösung von 23 g Na in 250 g absolutem Alkohol, fügt 80 g ββ-Dimethylacrylsäureester hinzu und erhitzt 8 Stunden lang auf 60° und dann 8 Stunden lang auf dem Wasserbade (PERKIN, *Soc.* **69**, 1472). — Flüssig. Kp_{60}: 203°. Beim Behandeln der Na-Verbindung mit β-Bromäthylphenyläther entsteht Bis-Phenoxyäthylmalonsäureester.

13) ***αα-Dimethyltricarballylsäure, 3-Methylsäure-2,2-Dimethylpentandisäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Isocamphoronsäure (S. 410) und Oxytrimethylbernsteinsäure (?, S. 365) bei längerem Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Pinonsäure (S. 262), gelöst in Soda, mit 6—8 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1349). Man engt die filtrirte und mit CO_2 gesättigte Lösung ein, säuert mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen. Bei allmählichem Verdunsten der Lösung scheidet sich die Dimethyltricarballylsäure aus. Durch Oxydation der Dihydroxycamphoceansäure (S. 309) mittels verdünnter Salpetersäure (JAGELKI, *B.* **32**, 1509). — Entsteht beim Erwärmen von α-Ketoisocamphoronsäure $C_9H_{12}O_7$ (S. 432), gelöst in Wasser, mit PbO_2 und etwas Essigsäure (BAEYER, *B.* **29**, 2792). — Bei 6-tägigem Kochen von Fenchon (Hptw. Bd. III, S. 506) mit conc. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 708). — Durch Verseifen des αα-Dimethyl-β-Cyantricarballylsäureäthylesters mit verdünnter Salzsäure (BARTHE, *Bl.* [3] **21**, 179). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 147° (T., S.); 156° bis 157° (B.); 157—158° (J.); 143—144° (BARTHE). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydrodimethyltricarballylsäure (s. u.). Beim Eintragen des durch Erwärmen mit Brom und PBr_3 erhaltenen α-Bromderivates in siedendes Wasser entsteht α-Oxydimethyltricarballylsäurelacton (S. 429). — $Ba_3(C_8H_9O_6)_2 + H_2O$. Weisser Niederschlag. Unlöslich in Wasser (BARTHE). — $Pb_3(C_8H_9O_6)_2$. Unlösliches Pulver.

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Kp_{19}: 172—174°.

Anhydrid, Anhydrodimethyltricarballylsäure $C_8H_{10}O_5$. *B.* Siehe die Säure. — Grosse, glänzende Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 142,5° (TIEMANN, SEMMLER); 145° bis 146° (BAEYER); 139—141° (G., C.). Kp_{16}: gegen 225°.

14) ***αα'-Dimethyltricarballylsäuren, 3-Methylsäure-2,4-Dimethylpentandisäuren*** $CH_3.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_3$.

a) ***a-Säure.*** *B.* Entsteht neben zwei isomeren (wahrscheinlich stereoisomeren) Säuren $C_8H_{12}O_6$ bei mehrstdg. Kochen von Dimethylcyantricarballylsäureester mit verdünnter Schwefelsäure (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* **29**, 334). Man trennt die 3 Säuren durch wiederholte, fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser. Die b- und c-Dimethyltricarballylsäuren gehen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 195° in die a-Säure über (Z., T.). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 203—204° (unter Wasser-Verlust). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2,73 Thle. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,042 (ZELINSKY, *B.* **29**, 617). Schwer löslich in kochendem Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Bei 210° entsteht das Anhydrid der c-Säure.

Anhydrid $C_8H_{10}O_5$. *B.* Beim Erwärmen bis zur Lösung von a-Dimethyltricarballylsäure mit wenig überschüssigem Acetylchlorid (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* **29**, 334). — Kleine Krystalle (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 111—113°.

b) ***b-Säure.*** *B.* Siehe die a-Säure (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* **29**, 336). — Krusten (aus Wasser). Nadeln (aus Aceton + Toluol). Schmelzp.: 175—176°, dabei in Wasser und das Anhydrid $C_8H_{10}O_5$ zerfallend. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 19,56 Thle. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,054 (Z., *B.* **29**, 617). Leicht löslich in Aceton, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die a-Säure über.

Anhydrid $C_8H_{10}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von b-Dimethyltricarballylsäure für sich auf 200° oder mit wenig überschüssigem Acetylchlorid auf 100° (Z., T.). — Rhombische Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 129—130°. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

c) ***c-Säure.*** *B.* Siehe die a-Säure (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* **29**, 336). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,051 (ZELINSKY, *B.* **29**, 617). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, sehr wenig in heissem Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die a-Säure über.

Anhydrid $C_8H_{10}O_5$. *B.* Beim Erwärmen der entsprechenden Säure mit Acetylchlorid (Z., T.). — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 117—119°. Leicht löslich in $CHCl_3$. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die a-Säure über.

15) ***Tetrachlor-Tetramethylen-1,3-Diglykolsäure*** $C_8H_8O_6Cl_4 = CO_2H.CCl(OH).CCl<{CH_2 \atop CH_2}>CCl.CCl(OH).CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor, unter Kühlung, bis zur Lösung in mit 150 ccm Essigäther übergossene Tetramethylen-1,3-Dioxalylsäure (S. 422) (15 g) (KALTWASSER, *B.* **29**, 2277). Man lässt einige Tage stehen. — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 182,5—183,5°, langsam erhitzt, unter HCl-Abspaltung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether.

16) ***Dioxyhexahydroisophtalsäure, Cyclohexandiol(1,3)-Dicarbonsäure(1,3)*** $CH_2<{C(OH,CO_2H).CH_2 \atop C(OH,CO_2H).CH_2}>CH_2$ *siehe Hptw. Bd. II, S. 1990 und Spl. dazu.*

6. * Säuren $C_9H_{14}O_6$ (*S. 812—815*).

5) ****Aethylisobutenyltricarbonsäure*** (*S. 813*). *Statt*: *„3-Aethylpentansäure-2,3-Dimethylsäure“ lies*: *„2,2-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Pentansäure(1)“.*

6) ****Isohexenyltricarbonsäure*** (*S. 813*). *Statt*: *„2,2-Dimethylpentansäure-3,3-Dimethylsäure“ lies*: *„2,3-Dimethylsäure-3-Aethylpentansäure(1)“.*

8) ****Camphoronsäure, 2,2,3-Trimethyl-3-Methylsäure-Pentandisäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)(CO_2H).C(CH_3)_2.CO_2H$ (BREDT, *B.* **26**, 3050; PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1169).

a) ****l-Säure*** (*S. 813*). *B.* Bei der Oxydation von d-Camphersäure (S. 341) mit Chromsäuregemisch oder HNO_3 (MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2154). Bei der Oxydation von l-Camphansäure (S. 381) mit Chromsäuregemisch (M., T.). — *Darst.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure wird auf dem Wasserbade möglichst von HNO_3 befreit, dann mit heissem Wasser verdünnt und durch $BaCO_3$ die Camphersäure als saures Baryumsalz gefällt. Das Filtrat davon wird in der Wärme mit Aetzbaryt neutralisirt. Das gefällte camphoronsaure Baryum wird mit Salpetersäure (D: 1,4) zum dünnen Brei angerührt und längere Zeit erwärmt, wobei $Ba(NO_3)_2$ ausfällt und Camphoronsäure gelöst bleibt (BREDT, *A.* **292**, 75; {vgl. *A.* **226**, 251; KACHLER, SPITZER, *M.* **6**, 175)}. — Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln oder in grossen, wasserklaren Krystallen. Schmelzp.: 158° (bei raschem Erhitzen der feingepulverten Substanz) (ASCHAN, *A.* **302**, 52); 148—150° (rasch erhitzt) (HESS, *B.* **28**, 2687). Fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. 100 Thle. der Lösung in Wasser halten bei 20° 16,9 Thle. Bei 16° lösen je 100 Thle.: Wasser 12,50 Thle., absoluter Alkohol 75,84 Thle., absoluter Aether 7,37 Thle., reines Aceton 30,68 Thle., $CHCl_3$ 0,025 Thle., Toluol 0,024 Thle. Für die Lösung in Wasser ist bei c = 10 und bei 19° $[\alpha]_D$: —26,9° (A., *B.* **28**, 16). $[\alpha]_j^{17}$: —27,2° (für wässerige Lösung von D^{16}_4: 1,0163). Behält ihr Drehungsvermögen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° bei (A.). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Liefert bei langsamer Destillation Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, CO_2 u. s. w. (BREDT, *A.* **292**, 105). Zerfällt bei 10-stdg. Erhitzen auf 105° in Wasser und Anhydrocamphoronsäure (S. 409). Liefert beim Bromiren Camphoransäure (S. 430) und deren Anhydrid. Beim Erhitzen mit NH_3 und Benzol auf 140° entsteht camphoronimidsaures Ammoniak (Spl. zu Bd. I, S. 1405).

Monomethylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_9H_{13}O_6.CH_3$. *B.* Beim Stehen des β-Anhydrocamphoronsäuremethylesters (S. 409) mit Wasser (BREDT, *A.* **292**, 98). Durch Einwirkung von Na-Methylat auf Anhydrocamphoronsäure (ASCHAN, *A.* **302**, 61). — Prismen oder Nadeln (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_9H_{12}O_6(CH_3)_2$. ***a)*** *B.* Entsteht neben dem Trimethylester aus camphoronsaurem Baryum mit Holzgeist + HCl (BREDT, *A.* **292**, 93). Man trennt beide Ester durch Soda. — Aus α-Anhydrocamphoronsäurechlorid und Holzgeist (B.). — Syrup. Bei der Destillation entstehen α- und β-Anhydrocamphoronsäuremethylester.

b) *B.* 1 Mol.-Gew. α-Anhydrocamphoronsäuremethylester wird in eine Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen (ASCHAN, *A.* **302**, 71). — Dickes, farbloses Oel. Spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab unter Bildung von α-Anhydrocamphoronsäuremethylester.

c) *B.* 1 Mol.-Gew. β-Anhydrocamphoronsäuremethylester wird in eine Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen (A., *A.* **302**, 72). — Dickes, farbloses Oel. Spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab unter Bildung von β-Anhydrocamphoronsäuremethylester.

Trimethylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_9H_{11}O_6(CH_3)_3$. Dickflüssig. Kp_{12}: 155° (BREDT).

Monoäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_9H_{13}O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen von Anhydrocamphoronsäureäthylester mit Wasser (Bredt, *A.* **292**, 104). — Monokline (Fock, *A.* **292**, 105) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°.

* **Diäthylester** $C_{13}H_{22}O_6 = C_9H_{12}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 814*). *B.* Entsteht neben dem Triäthylester beim Sättigen der Lösung von Camphoronsäure in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (Hess). Man verjagt den Alkohol und entzieht dem Rückstand durch Soda den Diäthylester. — Oel. Mit NH_3 entsteht in der Kälte das Ammoniumsalz des Camphoronamidsäure-Monoäthylesters, beim Erhitzen auf 125° camphoronimidsaures Ammoniak. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Anhydrocamphoronsäureäthylester.

* **Triäthylester** $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ (*S. 814*). *B.* Siehe den Diäthylester (Hess). Beim Einleiten von HCl-Gas in die Lösung des Diäthylesters in absolutem Alkohol (H.). — Kp: 302°. Kp_{13}: 172° (Bredt, *A.* **292**, 101). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht Camphoronsäureamidimid $C_9H_{14}N_2O_3$ (Spl. zu Bd. I, S. 1405).

* **Anhydrid, Anhydrocamphoronsäure** $C_9H_{12}O_5 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———}CO \\ CH_3.C(CH_2.CO_2H).CO\end{matrix}\!>\!O$ (*S. 814*). *B.* Beim Kochen von Camphoronsäure, suspendirt in absolutem Aether, mit Acetylchlorid (Bredt, *A.* **292**, 87). Durch Erhitzen von Camphoronsäure auf 200° oder durch Behandeln dieser Säure mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Aschan, *A.* **302**, 56). — Trimetrische (Fock, *A.* **292**, 87) Krystalle. Schmelzp.: 139° (B.); 136° bis 137° (A.). *Kann aus Wasser umkrystallisirt werden.* Wird nach dem Auflösen in Sodalösung durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt.

α-Anhydrocamphoronsäuremethylester $C_{10}H_{14}O_5 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———}CO \\ CH_3.C(CH_2.CO_2CH_3).CO\end{matrix}\!>\!O$. *B.* Beim Erhitzen des Na- oder Ag-Salzes der Anhydrocamphoronsäure mit CH_3J auf 135—140° (neben dem β-Ester) (Aschan, *A.* **302**, 65). Entsteht neben dem β-Ester auch bei der Destillation von Camphoronsäuredimethylester (Bredt, *A.* **292**, 95). Man trennt die beiden Ester durch Aether. — Trimetrische (Fock, *A.* **292**, 95) Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 138°. Kp_{12}: 166—167°. Schwer löslich in Aether. Optisch activ. Lässt sich durch Erhitzen nicht in den β-Ester umlagern (A., *A.* **302**, 65).

β-Anhydrocamphoronsäuremethylester $C_{10}H_{14}O_5$. *B.* Siehe das α-Derivat. Entsteht auch aus dem β-Chlorid und Holzgeist. Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf den Camphoronsäuremethylester (A., *A.* **302**, 63). — Trimetrische (Fock, *A.* **292**, 96) Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 45°. Kp_{10}: 156°. Leicht löslich in Aether. Geht mit Wasser in Camphoronsäuremethylester über. Lässt sich durch Erhitzen nicht in den α-Ester umlagern.

α-Anhydrocamphoronsäureäthylester $C_{11}H_{16}O_5 = C_9H_{11}O_5.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben der β-Modification bei der Destillation von Camphoronsäurediäthylester (Bredt, *A.* **226**, 257; Hjelt, *B.* **13**, 797; Hess, *B.* **28**, 2689). Bei längerem Stehen des öligen Gemenges scheidet sich das α-Derivat aus. Das Gemenge der Ester siedet bei 289—300°, unter 11 mm bei 166—167° (Br., *A.* **292**, 104). Entsteht auch aus Camphoronsäuremonoäthylester und Acetylchlorid (Br.). — Tafeln. Schmelzp.: 67°.

β-Anhydrocamphoronsäureäthylester $C_{11}H_{16}O_5$. *B.* Siehe die α-Modification (Hess, *B.* **28**, 2689; Hjelt, *B.* **13**, 797). — Oelig.

* **α-Anhydrocamphoronsäurechlorid** $C_9H_{11}O_4Cl$ (*S. 814, Z. 16 v. u.*). *B.* Entsteht neben dem β-Derivat {beim Kochen von Camphoronsäure oder besser von deren Anhydrid $C_9H_{12}O_5$ mit PCl_5 (Kachler, Spitzer, *M.* **6**, 193;} Bredt, *A.* **292**, 89). — Siedet unter 13 mm Druck bei 164—165°, dabei in das β-Derivat übergehend. Mit Holzgeist oder Natriummethylat entsteht Camphoronsäuredimethylester. Liefert beim Erhitzen mit Brom Bromanhydrocamphoronsäurechlorid.

β-Anhydrocamphoronsäurechlorid $C_9H_{11}O_4Cl$. *B.* Siehe das α-Derivat (Bredt). Bei der Destillation des α-Derivates im Vacuum (B.). — Trimetrische (Fock, *A.* **292**, 90) Krystalle. Schmelzp.: 38—39°. Kp_{10}: 151°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Liefert beim Erhitzen mit Brom Bromanhydrocamphoronsäurechlorid. Mit Methylalkohol entsteht β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester (s. o.).

Bromanhydrocamphoronsäure $C_9H_{11}O_5Br = C_6H_{10}Br[(CO)_2.O]CO_2H$ (?). *B.* Bei längerem Erhitzen von rohem Camphoronsäurechlorid (dargestellt aus 1 Mol.-Gew. Camphoronsäure und 3 Mol.-Gew. PCl_5) mit 1 Mol.-Gew. Brom (Aschan, *B.* **28**, 20). Man schüttelt mit kaltem Wasser und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ameisensäure auf 100° erhitzt. — Rhomboëder (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 158°. Wird schon durch Sodalösung oder beim Kochen mit Wasser in eine bromfreie Säure verwandelt.

Bromanhydrocamphoronsäure $C_9H_{11}O_5Br = C_6H_{10}Br[(CO)_2O].CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Bromanhydrocamphoronsäurechlorids mit Eisessig (BREDT, *B.* **28**, 319; *A.* **299**, 145). — Krystallinisches Pulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 154°. Wird von kalter Sodalösung unverändert aufgelöst und liefert mit Wasser nur Camphoransäure (S. 430).

Methylester $C_{10}H_{13}O_5Br = C_9H_{10}BrO_5.CH_3$. ***α-Derivat.*** *B.* Aus *α*-Bromanhydrocamphoronsäurechlorid bei kurzem Kochen mit $CH_3.OH$ neben etwas Camphoransäuredimethylester (BREDT). — Grosse, kurzprismatische, rhombische (FOCK) Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 100°. Kp_{15}: 177°. Ziemlich löslich in Aether. Geht durch $CH_3.OH$ und HCl in den *β*-Ester über.

β-Derivat. *B.* Beim Stehen des *α*-Derivates mit Holzgeist + HCl (BREDT). — Rhombische (FOCK) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 142°. Ziemlich schwer löslich in Aether. Ist mit dem *α*-Ester wahrscheinlich stereoisomer. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vacuum zu Camphoransäureanhydrid und CH_3Br: $C_{10}H_{13}BrO_5 = C_9H_{10}O_5 + CH_3Br$.

Krystallinisches Bromanhydrocamphoronsäurechlorid $C_9H_{10}O_4ClBr = C_6H_{10}Br[(CO)_2O].CO.Cl$. *B.* Neben dem flüssigen Isomeren (s. u.) aus *α*- oder *β* Anhydrocamphonsäurechlorid durch Brom bei 120°. Trennung durch Aether (BREDT). — Trübe, monosymmetrische (FOCK) Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 168°. Im Vacuum unzersetzt sublimirbar. Sehr wenig löslich in Aether. Bildet mit kochendem Wasser Camphoransäure, mit heissem Eisessig Bromanhydrocamphoronsäure. Bleibt mit kaltem Wasser unverändert.

Flüssiges Bromanhydrocamphoronsäurechlorid $C_9H_{10}O_4ClBr = C_6H_{10}Br[(CO)_2O].CO.Cl$. *B.* Siehe oben das krystallinische Isomere (BREDT). — Oel, das immer noch krystallinisches Chlorid enthält. Leicht löslich in Aether. Verwandelt sich bei Destillation im Vacuum zum Theil in das krystallinische Chlorid. Liefert durch kochendes Wasser *β*-Oxycamphoronsäure neben Camphoransäure (S. 430).

b) ***d-Camphoronsäure.*** *Darst.* Aus den Rückständen der Darstellung von l-Camphersäure aus l-Borneol (Hptw. Bd. III, S. 471) (ASCHAN, *B.* **28**, 17). Man verjagt die Salpetersäure, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt die d-Camphoronsäure durch $Ba(OH)_2$. Man zersetzt das Baryumsalz durch conc. Salzsäure, extrahirt mit Aether und reinigt die in den Aether übergegangene d-Camphoronsäure durch Darstelluag des Calciumsalzes. — Nädelchen (aus Wasser). — Schmelzp.: 158—159° (unter Gasentwickelung). 100 Thle. der Lösung in Wasser halten bei 20° 16,74 Thle. Für die Lösung in Wasser bei c = 10 und 19,5° ist $[\alpha]_D$: + 27,05°. Leicht löslich in wasserhaltigem Aether. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 12H_2O$. Gleicht vollständig dem entsprechenden Salze der l-Camphoronsäure. — Ebenso das Baryumsalz.

c) ***Inactive Camphoronsäure.*** *B.* Beim Zusammengiessen der auf 60° erwärmten Lösung von je 1,5 g der l- und der d-Camphoronsäure in 6 ccm Wasser (ASCHAN, *B.* **28**, 19). Man lässt 24 Stunden stehen. — Durch Hydrolyse des *ααβ*-Trimethyl-*β*-Cyanglutarsäureesters mit HCl (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1120). — Stark glänzende Tafeln. Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung) (A.); 168° (P., TH.). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,72 Thle. — Calciumsalz ist glasartig. Leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Pulveriger Niederschlag (A., *B.* **28**, 224).

Inactive Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{12}O_5$. *B.* Aus der Säure durch Kochen mit Acetylchlorid (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1191). — Schmelzp.: 136—137°.

9) *{***Hydroxycamphoronsäure***}(*S. 814*), ***Isocamphoronsäure, 2,2-Dimethyl-3-Aethylsäure-Pentandisäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CH_2.CO_2H)_2$? (vgl. PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 897). *B.* Durch Oxydation von Isooxycamphersäure (S. 382) oder Campholensäure (S. 212) (THIEL, *B.* **26**, 925; TIEMANN, *B.* **28**, 2173; **30**, 259). Bei der Oxydation von Campheroxim mit Salpetersäure (1 Vol. Säure von D: 1,38; 1 Vol. Wasser) (KÖNIGS, *B.* **26**, 2340). Aus Pinoylameisensäure (S. 387) mit $CrO_3 + H_2SO_4$ (T., *B.* **29**, 2615). Bei 4-stdg. Erhitzen auf 170° von 1 Thl. *α*-Oxyisocamphoronsäureanhydrid mit 20 Thln. destillirter Jodwasserstoffsäure (BAEYER, *B.* **29**, 2793). Entsteht neben Isooxycamphersäure, Terpenylsäure und Terebinsäure bei der Oxydation von *α*-Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit Chromsäuregemisch (T., *B.* **29**, 3018). Entsteht neben Essigsäure, Isooxycamphersäure und Terebinsäure beim Erhitzen von 50 g Pinonsäure (S. 262) mit 150 g $K_2Cr_2O_7$, 750 g Wasser und 125 g Schwefelsäure (T., SEMMLER, *B.* **28**, 1347). Entsteht in geringer Menge bei 6-tägigem Kochen von Fenchon (Hptw. Bd. III, S. 506) mit conc. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 708). — *Darst.* Aus Isooxycamphersäure mit Brom und Natronlauge (T., S.). — Blätter (aus Essigester + $CHCl_3$). Prismen (aus Salpetersäure, D: 1,2). Unlöslich in $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt fast unzersetzt. Schmelzp.: 166—167° (T., S.). Mit Acetylchlorid entsteht eine unbeständige Anhydroisocamphoroncarbonsäure $\begin{matrix} CO_2H.CH_2.CH.CH_2.CO \\ (CH_3)_2C \quad\quad CO \end{matrix} > O$, die in $CHCl_3$ leicht löslich ist und

sich an feuchter Luft schnell in Isocamphoronsäure zurückverwandelt (T., *B.* **29**, 2613). Isocamphoronsäure, wie auch Anhydroisocamphoroncarbonsäure zerfällt mit Vitriolöl bei 100° in CO und Terpenylsäure (S. 366). — * $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 140°). Blaugrüner, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der Säure mit alkoholischer Salzsäure von 3% (TIEMANN, *B.* **29**, 3020). — Syrup. Kp_{36}: 195—200°.

10) ***ββ-Dimethyl-β'-Carboxyadipinsäure, 3,3-Dimethyl-4-Methylsäure-Hexandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Triäthylesters der 3,3-Dimethyl-4-Cyan-4-Methylsäure-Hexandisäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 1227) mit kochender, 40%iger Schwefelsäure (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 903). — Harzige, nicht krystallisirende Masse. — Calciumsalz: in warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Amorpher Niederschlag.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. Oel. Kp: 303—305°. Kp_{22}: 182—183° (P., TH.).

Anhydrosäure $C_9H_{12}O_5 = \begin{matrix} CH_2 & CH & C(CH_3)_2 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ CO.O.CO & & CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen der Säure unter 16 mm Druck bis zur Destillation (250°) (P., TH.). — Dickes Oel. Kp_{16}: 240—242°. Schwer löslich in Wasser unter Rückbildung der Tricarbonsäure.

11) ***α-Aethyl-α-Carboxyadipinsäure, 3,3-Dimethylsäure-Heptansäure(7)*** $C_2H_5.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriumäthylmalonsäureester und γ-Chlorbuttersäureester (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 284), sowie durch Erwärmung der Na-Verbindung des α-Carboxyadipinsäureesters mit Jodäthyl (LEAN, LEES, *Soc.* **71**, 1065). Der Ester wird mit Salzsäure verseift. — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 155—158° unter Entwickelung von CO_2 (L., L.). Das durch Eingiessen der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes in Silbernitratlösung erhaltene Silbersalz scheint ein Gemisch des dreibasischen Salzes $C_9H_{11}O_6Ag_3$ mit dem zweibasischen $C_9H_{12}O_6Ag_2$ zu enthalten. Gegen Phenolphtaleïn ist das dreibasische Baryumsalz neutral (L., L.).

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Kp_{35}: 205—208° (M.). Kp_{32}: 200—202° (L., L.).

12) ***α-Isopropyl-α-Carboxyglutarsäure, 2-Methyl-3,3-Dimethylsäure-Hexansäure(6)*** $(CO_2H)_2C[CH(CH_3)_2].CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus 55 g Isopropylmalonsäureester, 50 g β-Jodpropionsäureester und Natriumäthylat (6 g Na und 75 g Alkohol) (AUWERS, *A.* **292**, 217; HEINKE, PERKIN, *Soc.* **69**, 1506). — Syrup. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl nicht gefällt.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = (CO_2.C_2H_5)_2C(C_3H_7).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei 18-stdg. Kochen des Triäthylesters mit Salzsäure (AUWERS). — Platten (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 68—69°. Kp: gegen 300°, fast unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ag.C_{13}H_{21}O_6$. Niederschlag.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. Dickflüssig. Kp_{100}: 228—230° (HEINKE, PERKIN). Kp_{33}: 197°. D^{20}: 1,0567 (AUWERS).

13) ***α-Isopropyl-α'-Carboxyglutarsäure, 2,4-Dimethylsäure-5-Methyl-Hexansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Isopropylacrylsäureester (PERKIN, *Soc.* **69**, 1491). Man verseift den Ester (4 Thle.) durch Kochen mit 5 Thln. KOH und Holzgeist, verjagt durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser allen Holzgeist, säuert dann an und schüttelt 10 Mal mit alkoholfreiem Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im doppelten Volumen Wasser gelöst und durch HCl-Gas gefällt. — Der Aethylester entsteht auch aus Natriummalonsäureester und α-Bromtrimethylpropionsäureester (P., *Soc.* **69**, 1498). — Krusten. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 165° unter Verlust von CO_2. Sehr leicht löslich in Wasser, mässig in Aether. — $Ag_3.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. Dickflüssig. Kp_{45}: 208—210° (PERKIN).

14) ***Isobutyläthantricarbonsäure, 2-Methyl-4,4-Dimethylsäure-Hexansäure(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *Darst.* Isobutylmalonester wird in alkoholischer Lösung mit 1 At.-Gew. Natrium versetzt, 1 Mol.-Gew. Monochloressigsäure zugesetzt, erwärmt und der bei Zusatz von Wasser sich ausscheidende Ester mit alkoholischem Kali verseift (FITTIG, THRON, *A.* **304**, 282; BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 63). — Feine, weisse, seideglänzende Nadeln aus Aether-Ligroïn. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: 156° unter Zersetzung. Spaltet leicht CO_2 ab. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 7H_2O$. Leicht löslich in Wasser,

unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Weisses Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Krystallinisch.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. Farbloses Oel. Kp_{25}: 170—180° (B., P.).

15) ***Methylpropyläthantricarbonsäure, 2-Methyl-3, 3-Dimethylsäure-Hexansäure(1)*** $C_3H_7.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH_3$. Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 280—285°.

16) ***Methylisopropyläthantricarbonsäure, 2,4-Dimethyl-2,3-Dimethylsäure-Pentansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$. Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus 160 g Isopropyläthantricarbonsäureester, Natriumäthylat (13,3 g Na und 133 g absoluter Alkohol) und 95 g CH_3J (Bentley, Perkin, Thorpe, *Soc.* **69**, 274). Aus Natriummethylmalonsäureester und α-Bromisovaleriansäureester in Gegenwart von Xylol (B., P., Th.); (bei Gegenwart von Alkohol anstatt von Xylol verläuft die Reaction etwas anders(?)). — Flüssig. Kp_{80}: 200—210°.

17) ***Methylisopropyläthantricarbonsäure, 2,4-Dimethyl-3, 3-Dimethylsäure-Pentansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.C(CO_2H)_2.CH(CH_3).CO_2H$. Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 285—290°.

18) ***Terpilonsäure*** $C_9H_{14}O_6$. *B.* Entsteht, neben Terebinsäure (S. 362) und Terpenylsäure (S. 366), bei der Oxydation von Terpentinöl durch Chromsäuregemisch (Schryver, *Soc.* **63**, 1328). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. Das Bleisalz ist ein Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_{11}O_4$.

7. *Säuren $C_{10}H_{16}O_6$ (*S. 815*).

3) ***α-Aethyl-α'-Propyl-α'-Carboxybernsteinsäure, 3,4,4-Trimethylsäure-Heptan*** $C_3H_7.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).C_2H_5$. Triäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brombuttersäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 285—290°.

4) ***α-Aethyl-α'-Isopropyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,4,4-Trimethylsäure-Hexan*** $C_2H_5.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. Triäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Aethylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisovaleriansäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 285—290°.

5) ***α-Aethyl-α'-Isopropyl-α'-Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,3,4-Trimethylsäure-Hexan*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C(CO_2H)_2.CH(CH_3)_2$. Triäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brombuttersäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 280—285°.

6) ***α-Methyl-α'-Isobutyl-α'-Carboxybernsteinsäure, 2,5-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Hexansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CH_3).CO_2H$. Triäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 290—295°.

7) ***αα-Dimethyl-α'-Isopropyl-α'-Carboxybernsteinsäure, 2,2,4-Trimethyl-3,3-Dimethylsäure-Pentansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.C(CO_2H)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. Triäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{13}O_6.(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisobuttersäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 290—295°.

8) ***w-Oxy-cis-π-Camphansäure*** $C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$ =

```
      CH2   O—CO
      ·      ·
CH3.C   CH2—C(OH) + H2O?
      ·      ·
  CH3.C(CO2H).CH2
```

B. Beim Eintragen, innerhalb 9 Stunden, der Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$ in eine, auf 100° gehaltene Lösung von 1 Thl. cis-π-Camphansäure (S. 383) in Soda (Kipping, *Soc.* **69**, 948). Man filtrirt, übersättigt das Filtrat mit HCl, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und entzieht dem Rückstand die Säure durch verdünnten Alkohol. — Durch Kochen von πw-Dibromcamphersäureanhydrid (S. 344) mit alkoholischem KOH oder durch Schmelzen bei niederer Temperatur mit KOH (K., *Soc.* **75**, 143). — Durch Erhitzen von π-Bromcamphansäure (S. 381) mit wässeriger $AgNO_3$-Lösung (K.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 264—265°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, heissem Aether und siedendem Wasser. Sehr beständig. Wird durch Kochen mit conc. Salpetersäure nicht verändert.

w-Acetoxycamphansäure $C_{12}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_8H_{12}(CO_2H).CO$ (mit O-Brücke: └ O ┘). *B.* Bei 2-stdg. Kochen von entwässerter w-Oxy-cis-π-Camphansäure mit Acetylchlorid (Kipping, *Soc.* **69**,

949). — Nadeln oder monokline (POPE, *Soc.* **69**, 950; *Z. Kr.* **31**, 121) Tafeln (aus verdünntem Holzgeist). Scheidet sich aus Lösungsmitteln meist ölig aus. Schmelzp.: 123° bis 124°. Sehr wenig löslich in kochendem Ligroïn, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und in Benzol.

9) ***Homocamphoronsäure*** $C_{10}H_{16}O_6 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C.CO_2H \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H\end{array}$ oder $\begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH_2.CO_2H \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2.CO_2H\end{array}$? *B.* Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf α-Dibromcampher (Hptw. Bd. III, S. 490) in Gegenwart von $AgNO_3$ (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **75**, 995). Bei allmählichem Eintragen (zu je 100 ccm) von eiskalter (1,5 L.) $KMnO_4$-Lösung von 2% in eine eiskalt gehaltene Lösung von 20 g Bromcamphorensäure (S. 215) in 200 ccm Wasser und Soda (FORSTER, *Soc.* **69**, 49). Man engt die Lösung auf 200 ccm ein, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird aus einem Gemisch aus Aether und Essigäther umkrystallisirt. — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 184° (unter Gasentwickelung) (F.); 206—207° (unter Zersetzung), bei langsamem Erhitzen bedeutend niedriger (L., CH.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Essigäther, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser. $[\alpha]_D$ in 2%iger wässeriger Lösung: —10,28°. Geht beim Erhitzen in Anhydrohomocamphoronsäure (s. u.) über. Die Anilsäure schmilzt bei 98—100°, die p-Tolilsäure bei 163—164°. — $Pb_3(C_{10}H_{13}O_6)_2$. Niederschlag. — $Cu_3(C_{10}H_{13}O_6)_2$. Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_6$. Niederschlag. — $Ag_3.C_{10}H_{13}O_6$. Niederschlag.

Anhydrohomocamphoronsäure $C_{10}H_{14}O_5 = CO_2H.C_7H_{13}(CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Homocamphoronsäure für sich oder mit Acetylchlorid (L, CH.). — Prismen. Schmelzp.: 86—87°. Geht beim Erhitzen auf 200—260° unter Abspaltung von CO_2 in Camphononsäure (S. 259) über.

10) ***Homoterpenoylameisensäure*** $C_{10}H_{14}O_5 = \begin{array}{l}CO.O.C(CH_3)_2 \\ CH_2 - CH.(CH_2)_2.CO.CO_2H\end{array}$ Anhydrid einer Säure $C_{10}H_{16}O_6$) *s. Spl. zu Bd. I, S. 778.*

11) ***4-Methoäthylsäure-Heptandisäure, α-Santoronsäure*** $CO_2H.(CH_2)_2.CH[CH(CH_3).CO_2H].(CH_2)_2.CO_2H$ *s. Säure $C_{10}H_{16}O_6$ Hptw. Bd. II, S. 2068, Z. 3 v. o. u. Spl. dazu.*

8. Säuren $C_{11}H_{18}O_6$.

1) ***α-Methyl-α'-Aethyl-α-Carboxypimelinsäure, 2,2,6-Trimethylsäure-Oktan*** $CH_3.C(CO_2H)_2.C_3H_6.CH(CO_2H).C_2H_5$. Triäthylester $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus 17 g Methylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat (2 g Natrium, 25 g Aethylalkohol) und 20 g Aethylester des 3-Methylsäure-6-Bromhexan $CH_2Br.C_2H_4.CH(CO_2.C_2H_5).C_2H_5$ (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 993). — Flüssig. Kp_{60}: 227—230°. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Methyläthylpimelinsäure (S. 212).

2) ***α-Propyl-α'-Isopropyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,4,4-Trimethylsäure-Heptan*** $C_3H_7.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. Triäthylester $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisovaleriansäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 976). — Kp: 290—295°.

3) ***α-Isobutyl-α'-Aethyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-4,4,5-Trimethylsäure-Heptan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).C_2H_5$. Triäthylester $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brombuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 976). — Kp: 290—295°.

4) ***α-Isobutyl-α'α'-Dimethyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2,2,5-Trimethyl-3,3-Dimethylsäure-Hexansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. Triäthylester $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisobuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 976). — Kp: 300—305°.

5) ***α-Isoamyl-α'-Methyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Heptansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CH_3).CO_2H$. Triäthylester $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 976). — Kp: 295—300°.

9. Säuren $C_{12}H_{20}O_6$.

1) ***α-Isobutyl-α'-Isopropyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3,4,4-Trimethylsäure-Heptan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. Tri-

äthylester $C_{18}H_{32}O_6 = C_{12}H_{17}O_6.(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisovaleriansäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 285—290°.

2) ***α-Isoamyl-α'-Aethyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-5,5,6-Trimethylsäure-Oktan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).C_2H_5$. Triäthylester $C_{18}H_{32}O_6 = C_{12}H_{17}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brombuttersäureester (Bischoff, *B.* **29**, 976). — Kp: 300—305°.

3) ***α-Isoamyl-α'α'-Dimethyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2,2,6-Trimethyl-3,3-Dimethylsäure-Heptansäure(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. Triäthylester $C_{18}H_{32}O_6 = C_{12}H_{17}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisobuttersäureester (Bischoff, *B.* **29**, 977). — Kp: 305—310°.

10. α-Isoamyl-α'-Isopropyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2,7-Dimethyl-3,4,4-Trimethylsäure-Oktan $C_{13}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. Triäthylester $C_{19}H_{34}O_6 = C_{13}H_{19}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisovaleriansäureester (Bischoff, *B.* **29**, 977). — Kp: 290—295°.

D. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ (*S. 815—822*).

In die Gruppe dieser Säuren gehören die Alkylidenbisacetessigsäuren, deren Diäthylester durch Condensation von Aldehyden mit Acetessigester in Gegenwart von primären oder secundären Aminen (am besten Diäthylamin oder Piperidin) entstehen (Knoevenagel, *A.* **281**, 28; D.R.P. 74885; *Frdl.* III, 894), z. B. $CH_3.CHO + 2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = H_2O + CH_3.CH<\begin{matrix}CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5\\CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix}$.
In Gegenwart von Piperidin dargestellt, erhält man diese Ester in der Ketoform (vgl. Schiff, *B.* **31**, 1388). Trägt man die Na-Salze der Ester oder das Umsetzungsproduct von 1 Mol.-Gew. Alkylidenbisacetessigester mit 2 Mol.-Gew. Na-Aethylat unter gutem Kühlen und fleissigem Umrühren in überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein, so erhält man die Enolformen (Rabe, *B.* **32**, 87).

1. *Dioxobernsteinsäure, Butandiondisäure $C_4H_2O_6 = CO_2H.CO.CO.CO_2H$ (*S. 815*). *Diäthylester $C_8H_{10}O_6 = C_4O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 815*). Bei der Destillation im Vacuum entstehen Propanondisäure-Diäthylester, Oxaläther und CO (Anschütz, Pauly, *B.* **27**, 1304). {Verbindet sich mit (2 Mol.-Gew.) Phenylhydrazin zu} Diphenylizindioxyweinsäureester $C_{20}H_{22}N_4O_4$ (Hptw. Bd. IV, S. 728).

2. *Aethylentricarbonsäure, Methylsäure-Butendisäure $C_5H_4O_6 = CO_2H.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 815*). *Triäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_5HO_6(C_2H_5)_3$ (*S. 815*). — Kp_{12}: 158°. D^{27}_{27}: 1,0888 (Ruhemann, Cunnington, *Soc.* **73**, 1012).

3. *Säuren $C_6H_6O_6$ (*S. 815—819*).

1) ****Ketipinsäure, Diacetyldicarbonsäure, Hexandion(3,4)-Disäure*** $CO_2H.CH_2.CO.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 815*). *Diäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_4O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 816*). Schmelzp.: 82—83°. Kp_{30}: 220—230° (v. Rothenburg, *B.* **26**, 870). Beim Behandeln mit wässerigem Hydrazin entsteht Hydrazoketoadipinsäurediäthylester $C_{10}H_{16}N_2O_5$ (s. u.).

Hydrazoketoadipinsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_5N_2 = \begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C\begin{matrix}CO.CH_2.CO_2.C_2H_5\\CH_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Ketipinsäurediäthylester und 1 oder 2 Mol.-Gew. wässerigem Hydrazin (v. Rothenburg, *B.* **26**, 869). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydrazinsulfat abgespalten.

2) ****Aconitsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-Disäure*** (*S. 816*) $\begin{matrix}CO_2H.C.H\\CO_2H.CH_2.C.CO_2H\end{matrix}$ (Ruhemann, Orton, *B.* **27**, 3456). *B.* Aus Acetylendicarbonsäurediäthylester und Natriummalonsäurediäthylester entsteht der Ester einer Tetracarbonsäure, die in freiem Zustande sofort in CO_2 und Aconitsäure zerfällt (Michael, *J. pr.* [2] **49**, 21). Beim Erhitzen von Citrazinamid (Hptw. Bd. I, S. 1406) mit Kalilauge auf 150° (R., *B.* **27**, 1271). Beim Erwärmen von Dibromacetobernsteinsäureester mit $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ (Conrad, *B.* **32**,

1007). — *Darst.* Man tröpfelt 10 g rohes Acetylcitronensäureanhydrid, gelöst in wenig Alkohol von 96% in eine kochende Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Alkohol und kocht noch einige Minuten lang (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* **61**, 1007). — Schwer löslich in Aether (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 342). — Erhitzt man Aconitsäureester mit Natriummalonsäureester und verseift das Product durch verdünnte Salzsäure, so entstehen Butantetracarbonsäure (Spl. zu Bd. I, S. 860) und Ketopentamethylendicarbonsäure (S. 385).

***Trimethylester** $C_9H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$ (*S. 817*). Diazoessigsäuremethylester erzeugt bei 60° zwei isomere Pyrazolintricarbonessigsäure-Tetramethylester (Hptw. Bd. IV, S. 495).

***Triäthylester** $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$ (*S. 817*). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; LOEWE, *W.* **66**, 398. Elektrische Absorption: DRUDE. Mit Natriummalonsäureester und Alkohol entstehen die Ester der Ketopentamethylendicarbonsäure und zweier isomerer Butantetracarbonsäuren; mit Natriummalonsäureester und Benzol entstehen nur die Ester der beiden Butantetracarbonsäuren. Liefert mit wässerigem NH_3 in der Kälte Citrazinamid (Hptw. Bd. I, S. 1406) und eine kleine Menge eines Körpers $C_{19}H_{28}O_{10}$ (Schmelzp: 136°), der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und in NH_3 unlöslich ist (RUHEMANN, *Soc.* **69**, 530).

S. 817, Z. 5 v. u. streiche das Fragezeichen; vgl. HANNA, SMITH, *Am. Soc.* **21**, 383.

Tri-l-Amylester $C_{21}H_{36}O_6 = C_6H_3O_6(C_5H_{11})_3$. Kp_{26}: 241—243°. D^{20}: 1,0029. $[\alpha]_D$: +6,16° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 578).

Anhydrid $C_6H_4O_5 = \begin{matrix} CH_2—CO \\ \cdot \quad \cdot \\ CO_2H.CH:C.CO.O \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Kochen von Aconitsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* **61**, 1009). — Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von trockenem NH_3-Gas in die Lösung in absolutem Aether fällt ein amorpher Niederschlag $C_6H_7N_2O_4.NH_4$(?) aus, der beim Erhitzen mit NH_3 auf 120° Citrazinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1406) liefert.

Chlorid $C_6H_3O_3.Cl_3$. *Darst.* Man trägt 72 g PCl_5 in ein inniges Gemisch aus 20 g Aconitsäure und 100 g $POCl_3$ ein, lässt 15 Stunden stehen und destillirt dann im Vacuum (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 343). — Flüssig. Kp_{20}: 155—157°.

3) ****Isoaconitsäure, Carboxyglutaconsäure*** $CO_2H.CH:CH.CH(CO_2H)_2$(?) (*S. 818*).

***Triäthylester** $C_{12}H_{18}O_6$ (*S. 818*) = $C_2H_5.CO_2.CH(CO_2C_2H_5).CH:CH.CO_2.C_2H_5$ oder $C_2H_5.CO_2.C[:C(OH).O.C_2H_5].CH:CH.CO_2.C_2H_5$. *Darst.*: s. GUTHZEIT, *J. pr.* [2] **58**, 404. — Ist ein Gemisch der Keton- und Enolform (s. u.). Kp_{17}: 176—178°. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 960. — Die Verseifung mit Salzsäure oder Kalilauge liefert CO_2, Glutaconsäure (50%), Oxyglutarsäure und Butyrolactoncarbonsäure; durch Baryt in der Hitze entsteht daneben Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Durch Anilin tritt bei 150° Spaltung unter Bildung von Malonanilid und β-Anilinoacrylsäure(?) ein, analog wirkt Aethylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur; in der Kälte wird Anilin addirt zu β-Anilino-α-Carboxylglutarsäuretriäthylester $CH(CO_2.C_2H_5)_2.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Durch Ammoniak erfolgt Ringschliessung unter Bildung des Dihydro-2-Oxy-6-Keto-$\Delta^{2,4}$-Pyridin-3-Carbonsäureesters $C_8H_9NO_4$ (s. Spl. zu Bd. IV, S. 159) (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 404). — Natrium-Verbindung $Na.C_{12}H_{17}O_6$, schleimiger Niederschlag aus der conc. alkoholisch-ätherischen Lösung durch Petroleumäther. Leicht löslich in Alkohol, in wenig Wasser klar löslich, durch viel Wasser erfolgt Trübung. Die gelbe Lösung giebt Niederschläge mit Metallsalzen. — $Ba(C_{12}H_{17}O_6)_2$.

Enolform. $C_2H_5O_2C.CH:CH.C[:C(OH).O.C_2H_5].CO_2C_2H_5$. *Darst.* Man löst Aethoxylcumalindicarbonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 864 u. Spl. dazu) in ganz verdünntem Alkali, säuert die gelbe Lösung an und äthert aus (GUTHZEIT, *B.* **31**, 2753). Durch Zufügen von Natriumäthylat zur alkoholischen Lösung der Ketoform (G.). — Dünnflüssiges, farbloses Liquidum Kp_{20}: 178—180°. D^{20}: 1,1291. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tiefblau; Kupferacetat fällt eine grüne Emulsion bezw. einen schleimigen gelbbraunen Niederschlag; Alkalien färben die Lösung des Esters gelb. Zeigt sehr starke Absorption der elektrischen Wellen; wandelt sich bei mehrjährigem Aufbewahren, sowie beim Zufügen von etwas Piperidin in die Ketoform um.

Echte Ester- (Keto-) Form $C_2H_5.O_2C.CH:CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$. *B.* Beim mehrjährigen Aufbewahren der Enolform (G.). — *Darst.* Durch 16-stdg. Stehenlassen der mit einigen Tropfen Piperidin versetzten Enolform (G.). — Gelbrothes, äusserst zähflüssiges Oel; nicht unzersetzt destillirbar. D^{20}: 1,1432. Wird von Kupferacetat nicht gefällt; giebt mit $FeCl_3$ keine Blaufärbung, mit Soda nur langsam, mit Alkalilaugen sofort zunehmende Gelbfärbung. Geht beim Zufügen von Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung in die Enolform über.

5) ***Trimethylentricarbonsäure(1,1,2), Cyclopropantricarbonsäure(1,1,2)*** $(CO_2H)_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH(CO_2H)\end{matrix}$ (*S. 818*). *Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$ (*S. 818*). Kp_{10}: 160° (BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* **284**, 217).

7) * *[cis-trans]*-***s-1,2,3-Trimethylentricarbonsäure, Trans-Cyclopropantricarbonsäure(1,2,3), Pseudaconitsäure*** (Strukturformel: H, H, CO_2H / C—C / CO_2H, C, H / CO_2H) (*S. 818*). Löslich in 0,94 Thln. Wasser von 9° (BUCHNER, WITTER, *A.* **284**, 219). — $Ca_3(C_6H_3O_6)_2 + 8H_2O$. Krystalle. — $*Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°). Schwer löslich. — $Cu_3.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. — $*Ag_3.\bar{A}$ (bei 120°). Niederschlag.

*Anhydrid $C_6H_4O_5$ (*S. 819*). *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Thl. der Säure mit 6 Thln. Acetylchlorid (BUCHNER, WITTER, *A.* **284**, 222). Beim Erhitzen des Silbersalzes.

9) ****Aceconitsäure*** (*S. 819*) $\begin{matrix}H.C.CO_2H\\ \ddot{}\\ CO_2H.CH_2.C.CO_2H\end{matrix}$? (RUHEMANN, ORTON, *B.* **27**, 3456).

11) ***Acetyloxalessigsäure, α-Acetyl-β-Oxyfumarsäure*** $CO_2H.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H = CO_2H.C(OH):C(CO.CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Findet sich in der alkalischen Lösung von der Darstellung des Oxyfumarsäure-Diäthylesteracetats (s. u.) (NEF, *A.* **276**, 220). Beigemengten Oxalessigsäure-Diäthylester entfernt man durch fractionirte Destillation im Vacuum. — Entsteht auch bei 6-stdg. Kochen von 20 g Oxalessigsäure-Diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (NEF). — Oel. Kp_{10}: 134—136°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Kräftige Säure.

Oxyfumarsäure-Diäthylesteracetat $C_{10}H_{14}O_6 = (CO_2.C_2H_5)C(O.CO.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Acetyloxalessigsäure-Diäthylester (s. o.) bei 14-stdg. Stehen eines allmählich mit 17,2 g Acetylchlorid versetzten Gemisches aus 41,3 g Natriumoxalessigsäurediäthylester und 160 g absolutem Aether (NEF, *A.* **276**, 218). Man versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt die ätherische Lösung mit verdünnter, kalter Natronlauge, wodurch ihr Oxalessigester und α-Acetyl-β-Oxyfumarsäurediäthylester (s. o.) entzogen wird. — Flüssig. Kp_{18}: 150°. Unlöslich in verdünnter Natronlauge. Natriumäthylat spaltet in Essigäther und Natriumoxalessigsäurediäthylester. Brom erzeugt bei —15° α-Bromoxalessigsäurediäthylester. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt.

4. *Säuren $C_7H_8O_6$ (*S. 819*).

2) ****Diacetylmalonsäure, 3,3-Dimethylsäure-Pentandion(2,4)*** $(CH_3.CO)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 819*). *Diäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 819*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 142). Mit Phenylhydrazin und Eisessig + absolutem Alkohol entstehen β-Acetylphenylhydrazid und 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5)-Carbonsäureester(4) (Hptw. Bd. IV, S. 540).

3) ****Oxallävulinsäure (αγ-Diketopimelinsäure), Heptandion(2,4)-Disäure*** $HO_2C.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 819*). *B.* Durch Erwärmen ihres Diäthylesters (s. u.) mit Schwefelsäure (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, MUENZESHEIMER, *B.* **31**, 625). — Schmelzp.: 100—125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Wasser, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Beim Erhitzen mit KOH wird Oxalsäure abgespalten. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, CO und Lävulinsäure. — $Ag_2.C_7H_6O_6$. Nädelchen, die sich bald dunkel färben.

*Diäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 819*). Schmelzp.: 19° (W., G., M.). Liefert bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck, unter Abspaltung von CO und Hinterlassung von Kohle, eine lävulinesterähnlich riechende Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck bei etwa 105° siedet, keine $FeCl_3$-Reaction giebt und sich mit Phenylhydrazin zu leicht veränderlichen Blättchen vom Schmelzp.: 112° vereinigt. Geht bei der Reduction mit Al-Amalgam und dann mit HJ + P in normale Pimelinsäure über.

5) ***Methyl-Trimethylentricarbonsäure(1,2,3)*** $CO_2H.C(CH_3)<\begin{matrix}CH.CO_2H\\CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Trimethylesters (s. u.) mit Natron (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **27**, 878). — Warzen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 191°. Beständig gegen $KMnO_4$ (+ Soda).

Trimethylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_7H_5O_6(CH_3)_3$. *B.* Man erhitzt Methylpyrazolin-3,4,5-Tricarbonsäuretrimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) bei 25 mm Druck 1 Stunde lang auf

170—190° und fractionirt dann im Vacuum (BUCHNER, DESSAUER). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 77°. Kp_{30}: 170—180°.

6) ***Trimethylendicarbonsäure(1,2)-Essigsäure(1)*** $CH_2<\begin{matrix}C(CO_2H).CH_2.CO_2H\\CH.CO_2H\end{matrix}$.

B. Der Trimethylester entsteht bei 1-stdg. Erhitzen von Pyrazolindicarbonessigsäure-Trimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) bei 35 mm auf 160—180° (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **27**, 880). Man fractionirt das Product im Vacuum und verseift den bei 190—200° übergehenden Antheil. — Krystallkruste (aus Aether). Schmelzp.: 212° (unter Zersetzung).

5. * Säuren $C_8H_{10}O_6$ (*S. 819—820*).

1) ****Diacetbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexandion(2,5)*** $CO_2H.CH(CO.CH_3).CH(CO.CH_3).CO_2H$ (bezw. entsprechende Enolformen). Existirt in drei isomeren Formen (KNORR, *A.* **293**, 101).

a) **$^*\gamma$-Säure** (*S. 820, Z. 5—9 v. o.*). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht β-Diacetbernsteinsäure. — $Ag_2.C_8H_8O_6$. Amorpher Niederschlag.

Aethylestersäure $C_{10}H_{14}O_6 = C_8H_9O_6.C_2H_5$. *B.* Entstand einmal beim Verseifen von β-Diacetbernsteinsäurediäthylester (KNORR, *A.* **293**, 103). — Glänzende Blättchen (aus 2 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol). Schmelzp.: 150—152° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser.

b) ***β-Diacetbernsteinsäure.*** *B.* Bei raschem Erhitzen von 5 g γ-Diacetbernsteinsäure mit 15 ccm Vitriolöl auf 170° (KNORR, *A.* **293**, 106). Man giesst das Product in 50 ccm Eiswasser. — Würfel (aus Wasser). Schmelzp.: 185—186° (unter Zersetzung). Schwerer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, als die γ-Säure.

c) ***α-Diacetbernsteinsäure*** (Enolform). Nur in Form ihres Lactons (Isocarbopyrotritarsäure, Hptw. Bd. III, S. 716) und ihrer Salze bekannt. Die Salze entstehen durch 1 Minute langes Kochen von Isocarbopyrotritarsäure mit starker Kalilauge (KNORR, HABER, *B.* **27**, 1159). Beim Kochen der Salze mit Wasser entsteht Acetonylaceton. — $Na_2.C_8H_8O_6$. Glänzende Schuppen. — $K_2.C_8H_8O_6$. Nadeln.

***Diacetbernsteinsäurediäthylester** $C_{12}H_{18}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. Es wurden isolirt fünf isomere (desmotrope) Formen (drei Enolformen: α_1: flüssig; α_2: Schmelzp.: 21—22°; α_3: Schmelzp.: 31—32°; zwei Ketoformen: β: Schmelzp.: 90°; γ: Schmelzp.: 68°), die in Lösungen und im Schmelzfluss sämmtlich identische „allelotrope" Gemische liefern. In den Lösungen wurden die drei α-Formen und die β-Form nachgewiesen; im Schmelzfluss: α_1, α_2 und β; γ hat zu grosse Umwandlungsgeschwindigkeit, um unter diesen Umständen nachweisbar zu sein. Die Stabilitätsgrenzen scheinen mit den Schmelzpunkten zusammen zufallen; daher ist der flüssige α-Ester überhaupt nicht haltbar. In den β-Ester gehen alle anderen Formen beim Erhitzen über, so lange die Temperatur unter dem Schmelzpunkt vom β-Ester bleibt. Trotzdem ist β nicht die relativ beständigste Form, weil es in dem über 90° hergestellten Schmelzfluss nur zu zwei Fünftel vorhanden ist, während die Enolformen drei Fünftel ausmachen. Die Ketisirung der Enolformen (zum γ-Ester) findet schnell durch Schütteln mit etwas verdünnter Sodalösung statt. Ueberschüssiges Alkali führt die Ketoester in Salze der Enolformen über (KNORR, *A.* **306**, 332; vgl. *A.* **293**, 86). — Darstellung und Umsetzungen s. beim β-Ester.

α_1-Ester. *Darst.* Aus dem flüssigen Enolgemisch, welches man aus dem β-Ester durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Erhitzen in Lösungsmitteln oder durch Eintragen des Natriumsalzes in überschüssige, eiskalte, verdünnte Schwefelsäure erhält, durch Ausfrierenlassen der festen α_2- und α_3-Ester (K., *A.* **306**, 370). — Oel. n_D^{20}: 1,45 bis 1,46. In Wasser sehr wenig löslich, in den meisten organischen Mitteln sehr leicht; löslich in 10 Thln. Ligroïn. Ist vielleicht noch ein Gemisch flüssiger Isomeren. Zeigt, frisch bereitet, braune $FeCl_3$-Reaction. Geht durch wenig Sodalösung (von 10%) rasch in den γ-Ester über. Beim Stehen in der Kälte entsteht langsam, in der Hitze schneller der β-Ester. Intermediär entsteht der α_2-Ester, da die braune Eisenreaction intermediär in eine violette übergeht. — $Na_2.C_{12}H_{16}O_6$ (im Vacuum). Krystalle.

α_2-Ester. *Darst.* Aus dem flüssigen Enolgemisch (s. oben beim α_1-Ester) erhält man durch Ausfrierenlassen im Kältegemisch als Krystallkuchen ein Gemisch von α_2- und α_3-Ester, welches bei Zimmertemperatur wieder theilweise flüssig wird; der feste Theil ist nun vorwiegend α_3-Ester, der flüssige vorwiegend α_2-Ester. Reinigung durch vorsichtige Krystallisation aus Ligroïn (K., *A.* **306**, 373). — Krystalle. Schmelzp.: 20—22°. n_D^{20}: 1,4545. In organischen Mitteln (auch Ligroïn) sehr leicht löslich. Giebt eine tiefviolette $FeCl_3$-Reaction. Ist der labilste der Enolester. Geht beim Stehen, sowie durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in den β-Ester über. Beim Schütteln mit Sodalösung wird der γ-Ester gebildet. — Das Natriumsalz, durch conc. Na-Alkoholatlösung abgeschieden, ist nicht mit dem α_1-Salz identisch; es liefert mit Säuren α_2-Ester zurück.

α_3-Ester. *Darst.* S. den α_2-Ester. Derbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 31—32°. n_D^{20}: 1,4392. In Wasser fast unlöslich, löslich in 2,9 Thln. Ligroïn, sehr leicht in organischen Mitteln. Zeigt keine Eisenchloridreaction. Ist bei Zimmertemperatur unveränderlich. Wird bei höherer Temperatur und durch Sodalösung bei 35° sehr leicht ketisirt; secundär entstehen dann die anderen α-Ester (K., *A.* **306**, 375).

*β-Ester (= *der im Hptw. Bd. I, S. 820. Z. 10 v. o. aufgeführten Verbindung*). *B.* Aus allen anderen desmotropen Formen beim Aufbewahren, in Lösungen und im Schmelzfluss unter 90° (K., *A.* **306**, 359). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch aus 23 Thln. Natriumdraht und 2 L. absolutem Aether mit 130 g Acetessigsäureäthylester, indem man den abdestillirenden Aether von Zeit zu Zeit wieder zum Gemisch zurückgiebt. Sobald alles Natrium verschwunden ist, fügt man unter gutem Schütteln allmählich eine Lösung von 110 g Jod in absolutem Aether hinzu und schüttelt dann mit Wasser, das etwas $Na_2S_2O_3$ enthält. Man dampft die abgehobene Aetherschicht ein und saugt die aus dem öligen Rückstand sich ausscheidenden Krystalle ab ({Harrow, *A.* **201**, 144}; Knorr, Haber, *B.* **27**, 1155). — Schmelzp.: 89—90°. Zersetzung über 150°. Schwerer löslich als die isomeren Formen. Lagert sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade, schneller bei 150° zu drei Fünftel in Enolformen (α_1 und α_3) um, die durch Abpressen entfernt werden können. Auch in Lösungen findet Enolisirung statt. Die Enolisirung lässt sich durch $FeCl_3$ oder durch die Zunahme des Brechungsexponenten nachweisen. Zerfällt beim Erhitzen in Isocarbopyrotritarsäureäthylester und Alkohol. Beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht Isocarbopyrotritarsäureäthylester (K., H., *B.* **27**, 1158). Das Natriumsalz liefert mit NH_3 Dimethylpyrroldicarbonsäureester. Rauchende Salpetersäure erzeugt einen Körper $C_9H_{11}O_5N$ (s. u.). Die Na-Verbindung des Diacetbernsteinsäureesters wird durch Benzoylchlorid in Bis-Benzoyloxycrotonsäureester übergeführt (Paal, Härtel, *B.* **30**, 1994).

γ-Ester. *Darst.* Durch plötzliche Ketisirung der Enolester mittels verdünnter Alkalien, am besten Sodalösung von 10% (K., *A.* **306**, 379). — Nädelchen aus Ligroïn bei sehr niederer Temperatur. Schmelzp.: 74°; frisch abgepresst, zeigt er den Schmelzp.: 68°. Ist bei 20° löslich in 3,81 Thln. Alkohol und in 15,3 Thln. Ligroïn. Zeigt keine Eisenchloridreaction. Wird beim Aufbewahren in den β-Ester verwandelt.

Verbindung $C_9H_{11}O_5N$. *B.* Beim Behandeln von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit Salpetersäure (D: 1,54) (Knorr, Haber, *B.* **27**, 1162). — Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Natron.

Anhydrid der Diacetbernsteinsäure, Isocarbopyrotritarsäure *s. Hptw. Bd. III, S. 716.*

S. 820, Z. 23 v. u. statt: „A. 211, 650" lies: „A. 211, 325".

5) ***Aethylisoaconitsäure, 3,3-Dimethylsäure-Hexen(4)-Säure(6)*** $CH_3.CH_2.C(CO_2H)_2.CH:CH.CO_2H$. Triäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = C_8H_7O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isaconitsäureester durch Na und C_2H_5J (Guthzeit, Laska, *J. pr.* [2] **58**, 406). — Oel. Kp_{18}: 176—177°. Reagirt nicht mit $FeCl_3$.

6) ***Säure*** $C_8H_{10}O_6$ ***aus Hämatin.*** *B.* Siehe das Anhydrid. Geht leicht in das Anhydrid über. — $Ag_3.C_8H_7O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Anhydrid $C_8H_8O_5$. *B.* Bei der Oxydation von Hämatin, Hämatoporphyrin oder Biliverdin in Eisessig mit Natriumbichromat, neben der zweibasischen Hämatinsäure (Biliverdinsäure, s. Spl. zu III, 663) (Küster, *B.* **29**, 823; **30**, 106; **32**, 677; *H.* **28**, 1). Beim Kochen der Biliverdinsäure mit verdünnter Natronlauge (K., *B.* **32**, 679). — Krystalle. Schmelzp.: 97—98°.

7) ***Tetrahydrodioxyterephtalsäure, Cyclohexendiol (3, 6) - Dicarbonsäure(1,4)*** $CO_2H.C{<}^{CH.CH(OH)}_{CH(OH).CH_2}{>}CH.CO_2H$ *s. Bd. II, S. 1990.*

6. * Säuren $C_9H_{12}O_6$ (*S. 820—821*).

1) ****αβ-Diacetglutarsäure, 4-Aethanoyl-3-Methylsäure-Hexanon(2)-Säure(6)*** $CO_2H.CH_2.CH(COCH_3).CH(COCH_3).CO_2H$ (*S. 820*). *Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_9H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 820*). Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{17}O_5N$, beim Kochen mit Salzsäure die Säure (bezw. Anhydrid) $C_8H_{10}O_3$ (Schmelzp.: 93°) (Emery, *J. pr.* [2] **53**, 557).

3) ****Allylpropenyltricarbonsäure, 2-Methyl-3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*** $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 821*). *B.* Der Aethylester entsteht aus Allylmalonsäureester, C_2H_5ONa und α-Brompropionsäureester (Bischoff, *B.* **29**, 977).

4) ****Isooxycamphoronsäure, Isocamphorensäure*** (*S. 821*). Constitution: $CO_2H.C(CH_3)_2.C{<}^{CH_2.CO_2H}_{CH.CO_2H}$ (?) (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 1350, 1352).

5) ***Methylendiacetessigsäure, αα'-Diacetglutarsäure, 3,5-Dimethylsäure-Heptandion(2,6)*** $CH_2[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$. Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_9H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Man trägt unter Kühlung 0,25 g Diäthylamin (oder Piperidin) + 5 g Alkohol in ein Gemisch aus 100 g Acetessigester und 30,5 g Formaldehydlösung von 40% ein, kühlt noch 6 Stunden und lässt 2 Tage stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 94; D.R.P. 74885, *Frdl.* **III**, 894). — Oel. Kp_{20}: 190—210° (unter Zersetzung). NH_3 erzeugt Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 93). Wird durch Wasserdampf oder HCl-Gas in den Ester der 1-Methylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6) (Hptw. Bd. II, S. 1930) übergeführt.

7. * Säuren $C_{10}H_{14}O_6$ (*S. 821*).

2) * {***Camphensäure***}, ***Camphosäure*** $C_5H_{10}<\begin{matrix}C(CO_2H)_2 \\ CH.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 821*). *B.* Beim Erwärmen von Camphen mit Salpetersäure (D: 1,3) auf dem Wasserbade (MARSH, GARDNER, *Soc.* **69**, 74). Durch Oxydation von Ketopinsäure (S. 266) mittels $KMnO_4$ oder Salpetersäure (GILLES, RENWICK, *P. Ch. S.* Nr. 182). — Schmelzp.: 199—200°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol und Ligroïn. — $(NH_4)_3.C_{10}H_{11}O_6$. Zerfliessliche Krystalle. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt das Salz $NH_4.C_{10}H_{13}O_6$ (Schmelzp.: 208—210°). — $Pb_3(C_{10}H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_5$. *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid (M., G.). — Grosse, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Zerfällt in der Hitze in CO_2 und Camphopyrsäureanhydrid (S. 339). Schwer löslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Einbasische Säure.

4) ***Dekandion(4,7)-Disäure, γγ'-Diketosebacinsäure, Dilävulinsäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 10 g δ-Furallävulinsäure (Hptw. Bd. III, S. 714) mit 20 g Alkohol und conc. reiner Salzsäure (KEHRER, HOFFACKER, *A.* **294**, 167). Man verdunstet das Product mit Salzsäure fast bis zur Trockne und verdampft den Rückstand wiederholt mit Wasser. — Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 156—157°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Ligroïn, Aether, CS_2, CCl_4 und $CHCl_3$. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Jod und Alkali Jodoform. Färbt sich in alkalischer Lösung mit Nitroprussidnatrium gelbroth. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 reichlich Bernsteinsäure, wenig Oxalsäure und HCN. — $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_6$. — $Ca.C_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{10}H_{13}O_6)_2$. Pulver. — $Ba.C_{10}H_{12}O_6 + H_2O$. Pulver. — $Zn.C_{10}H_{12}O_6$. Silberweisse Blättchen. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_6$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{12}O_6(CH_3)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (KEHRER, HOFFACKER, *A.* **294**, 171). Schmeckt bitter. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol, heissem Aceton u. s. w., unlöslich in kaltem Ligroïn.

Dioxim $C_{10}H_{16}O_6N_2 = CO_2H.C_2H_4.C(N.OH).C_2H_4.C(N.OH).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Man neutralisirt Dekandion(4,7)-Disäure mit Natronlauge, giebt 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ hinzu und lässt 12—24 Stunden stehen (KEHRER, HOFFACKER, *A.* **294**, 174). — Prismen. Schmelzp.: 164—165° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, heissem Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aether. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_6N_2$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester des Dioxims $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_6(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade Dekandiondisäuredimethylester mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 2 Mol.-Gew. KOH in Alkohol von 96% (KEHRER, HOFFACKER, *A.* **294**, 176). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn.

Diäthylester des Dioxims $C_{14}H_{24}O_6N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_6(C_2H_5)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 129—130°. Schwer löslich in Ligroïn (KEHRER, HOFFACKER, *A.* **294**, 176).

5) ***α-Allyl-α-Carboxy-α'α'-Dimethylbernsteinsäure, 2,2-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*** $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. Triäthylester $C_{16}H_{26}O_6 = C_{10}H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriumallylmalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 977). — Kp: 295—300°.

6) ***Aethylidendiacetessigsäure, 3,5-Dimethylsäure-4-Methyl-Heptadion(2,6)*** $CH_3.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$. Diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. a) ***Ketoform.*** *B.* Man trägt 5 g Diäthylamin (oder Piperidin) + 10 g Alkohol in ein abgekühltes Gemisch von 3,4 g Acetaldehyd und 200 g Acetessigester ein und lässt 6 Stunden bei 0° stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 104; D.R.P. 74885; *Frdl.* **III**, 894; vgl. auch SCHIFF, *B.* **31**, 1388). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Die so erhaltene, $FeCl_3$ nicht

färbende Ketoform enolisirt sich theilweise beim Kochen mit Alkohol, wie aus dem Auftreten der Fähigkeit, $FeCl_3$ zu färben, geschlossen werden darf (SCH.). Zerfällt beim Destilliren in H_2O, CO_2, Dimethylcyclohexenon-Di-(bezw. Mono-)carbonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1930 bezw. Spl. I, S. 265). Beim Verseifen entsteht Dimethylcyclohexenon. Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in Bis-1,3-Dimethylcyclohexenon(5) über (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 423). Mit NH_3 bildet sich Dihydrocollidindicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 94). Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_{18}H_{22}O_4N_2$.

b) ***Enolform*** $CH_3.CH[C:C(OH,CH_3).CO_2C_2H_5]_2$ (?). *B.* Durch Einwirkung von Na-Aethylat auf die Ketoform (SCHIFF, *B.* **31**, 1388). Durch Eintragen des Umsetzungsproductes aus 1 Mol.-Gew. der Ketoform mit 2 Mol.-Gew. $C_2H_5.ONa$ in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure (RABE, *B.* **32**, 89). — Rhombische Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 60—61° unter Ketisirung. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tief violett. Wandelt sich beim Liegen an der Luft in die Ketoform um.

7) ***Camphotricarbonsäure.*** a) ***trans-Derivat*** $C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ =
$CH_2.C(CH_3).CO_2H$
| $C(CH_3).CO_2H$ + $\frac{1}{2}H_2O$? *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 6 Thln. activer trans-
$CH_2.CH.CO_2H$
π-Camphansäure (S. 383) mit 23 g Salpetersäure (D: 1,4) und 15 Thln. Wasser (KIPPING. *Soc.* **69**, 952). Man verdunstet die Lösung bis zur Krystallisation. — Bei der Oxydation von π-Oxycamphersäure (S. 382) durch HNO_3 (K.). — Durchsichtige, sechsseitige, orthorhombische (POPE, *Soc.* **69**, 978) Tafeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 195—196° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Für die Lösung von 1,024 g in 25 ccm absolutem Alkohol bei 20° ist $[\alpha]_D$: 37,2°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Geht beim Schmelzen mit Kali in die cis-Säure über. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 155° entsteht das Anhydrid der cis-Säure. Beim Behandeln mit Brom und Phosphor und dann mit Wasser entstehen zwei Anhydride der Oxycamphotricarbonsäure (S. 432). — Aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes wird durch $CaCl_2$ ein amorpher Niederschlag gefällt. Beim Verdunsten der Lösung dieses Niederschlages in Essigsäure krystallisirt das in Wasser unlösliche Salz $Ca.C_{10}H_{12}O_6$ (bei 100°) in Prismen. — $Ag_3.C_{10}H_{11}O_6$ (bei 100°). Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_5$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen der entwässerten Säure mit Acetylchlorid (K., *Soc.* **69**, 957). — Durchsichtige, monokline (POPE, *Soc.* **69**, 958; K., P., *Z. Kr.* **30**, 456) Tafeln (aus Aether + $CHCl_3$). Schmelzp.: 253—254°. D^{18}_{16}: 1,3894 (K., P., *Soc.* **71**, 988). Sublimirbar. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in kochendem $CHCl_3$ und Aether. Destillirt grösstentheils unzersetzt, nur ein kleiner Theil wird in das isomere cis-Anhydrid umgewandelt.

b) ***cis-Derivat.*** *B.* Das Anhydrid entsteht bei ¼-stdg. Erhitzen auf 155° von 1 Thl. trans-Camphotricarbonsäure mit 2,5 Thln. Vitriolöl (KIPPING, *Soc.* **69**, 966). Man giesst vorsichtig in Wasser und trocknet den Niederschlag auf Thon. Kochendes Benzol entzieht demselben zunächst das Anhydrid und Aether hierauf cis-Camphotricarbonsäure. Eine weitere Menge ist in der sauren, wässerigen Flüssigkeit enthalten und wird daraus durch Abdampfen mit $BaCl_2$ (um Schwefelsäure zu entfernen) erhalten. — Die Säure entsteht auch beim Schmelzen der trans-Säure mit Kali (K.). — Krystallisirt aus Salzsäure in kleinen, orthorhombischen (POPE, *Soc.* **69**, 969; *Z. Kr.* **31**, 122), wasserhaltigen Prismen. Schmilzt bei 145—150° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Die wasserfreie Säure schmilzt gegen 167° (unter Zersetzung). Unlöslich in kochendem Benzol und $CHCl_3$. Aeusserst löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch conc. Salzsäure gefällt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $Ag_3.C_{10}H_{11}O_6$ (bei 100°). Körniger Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_5$. *B.* Beim Erhitzen der trans-Säure mit Vitriolöl auf 155° (K., *Soc.* **69**, 970). Beim Erhitzen der cis-Säure für sich auf 180° oder mit Acetylchlorid (K.). — Krystallisirt (aus Aether) in ätherhaltigen, sechsseitigen Tafeln. Schmelzp.: 220—221°. Destillirbar. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in heissem Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Nimmt begierig Wasser auf, dabei in die cis-Säure übergehend.

c) ***Inactive trans-π-Camphotricarbonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen einer Lösung der inactiven trans-π-Camphansäure in wenig conc. Salpetersäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 985). — Durchsichtige, wasserfreie, monokline (K., P., *Z. Kr.* **30**, 455) Prismen. Schmelzp.: 224—225°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Chloroform.

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_5$. *B.* Aus einer warmen Lösung der inactiven trans-Säure in Acetylchlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 987). — Monoklin aus einer Mischung von Chloro-

form und Aether. Schmelzp.: 253—254° (K., P., *Z. Kr.* 30, 457). D^{18}_{16}: 1,3890. Schwer löslich in kaltem Wasser.

8) ***Isodiketocamphersäure, 3,3-Dimethyl-4-Aethylsäure-Hexandion(2,5)-Säure(6)*** $CO_2H.CH_2.CH<^{CO.CO_2H}_{C(CH_3)_2.CO.CH_3}$. *B.* Bei der Oxydation von α-Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit HNO_3 (TIEMANN, *B.* 28, 2174). — Schmelzp.: 197°.

9) ***Säure*** $C_{10}H_{14}O_6$. *B.* Neben anderen Producten bei der Oxydation von α-Dibromcampher (Hptw. Bd. III, S. 490) mit HNO_3 in Gegenwart von $AgNO_3$ (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 75, 993). — Schmelzp.: 190°. Zweibasisch.

8. *Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ (*S. 822*).

2) ***α-Allyl-α'-Isopropyl-α-Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,4,4-Trimethylsäure-Hepten(6)*** $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. Triäthylester $C_{17}H_{28}O_6 = C_{11}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natrium-Allylmalonsäureester und α-Bromisovaleriansäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 977). — Kp: 290—295°.

8a. Isobutylidendiacetessigsäure, 4-Methoäthyl-3,5-Dimethylsäure-Heptandion(2,6) $C_{12}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_6 = C_{12}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen während 48 Stunden von 5 g (je 1 g alle 10—12 Stunden) Diäthylamin in das auf unterhalb — 10° abgekühlte Gemisch aus 100 g reinem Acetessigester und 28 g reinem Isobutyraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 323). Man lässt 48 Stunden bei 0° stehen. — Glänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violettroth gefärbt. — Liefert beim Stehen mit Säuren oder Alkalien 1-Methyl-5-Isopropyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexen(1)-on(3), das leicht weiter in 1-Methyl-5-Isopropyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)-Aethylester (S. 267) zerfällt.

9. *Säuren $C_{13}H_{20}O_6$ (*S. 822*).

3) ***Isovalerylidendiacetessigsäure, 4²-Metho-4-Propyl-3,5-Dimethylsäure-Heptandion(2,6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH<^{CH(CO.CH_3).CO_2H}_{CH(CO.CH_3).CO_2H}$. Diäthylester $C_{17}H_{28}O_6 = C_{13}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen, während 16 Stunden, unterhalb — 10° von (je 10 Tropfen die Stunde) Diäthylamin oder Piperidin in das Gemisch aus 100 g Acetessigester und 33 g Valeraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 331). Man lässt 24 Stunden bei — 10° stehen. — Derbe Krystalle (aus siedendem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester (S. 389). Bei längerem Kochen mit Kalilauge entsteht das Keton $C_{11}H_{18}O$.

10. *Säuren $C_{15}H_{24}O_6$ (*S. 822*).

2) ***Oenanthylidendiacetessigsäure*** $CH_3.(CH_2)_5.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$. Diäthylester $C_{19}H_{32}O_6 = C_{15}H_{22}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 43,8 g Oenanthol und 100 g Acetessigester, analog dem Isovalerylidendiacetessigester (s. o.) (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 340). — Atlasglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht 1-Methyl-5-Hexyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)-Aethylester (S. 268). Bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht das Keton $C_{13}H_{22}O$. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester (S. 390). Mit Hydroxylamin entsteht sofort das Oxim dieser Verbindung.

E. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$ (*S. 822—825*).

(Vor 1.) Allentricarbonsäure, Methylsäure-Pentadiëndisäure $C_6H_4O_6 = (CO_2H)_2C:C:CH.CO_2H$.

Triäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_6HO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 At.-Gew. Natrium, gelöst in 12 Thln. absolutem Alkohol, in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. ββ-Dibromacrylsäure und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Malonsäure

(Goldschmiedt, Knöpfer, *M.* **17**, 508). Man lässt mehrere Stunden bei 0° und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. — Monokline (Becke, *M.* **17**, 512) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, Ligroïn und Benzol, leicht in Eisessig.

1. * Säuren $C_7H_6O_6$ (*S. 822*).

1) ****Tannoxylsäure*** $C_7H_6O_6$ (*S. 822*), ***Erythrogallussäure,*** vgl. Harnack, *Ar.* **234**, 537.

2) ***Cyclopentandion(2,3)-Dicarbonsäure(1,4), Diketopentamethylendicarbonsäure*** $CH_2<\begin{matrix}CH(CO_2H).CO\\ \vdots\\ CH(CO_2H).CO\end{matrix}$. Dimethylester $C_9H_{10}O_6 = C_7H_4O_6(CH_3)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus Oxalsäurediäthylester und Glutarsäurediäthylester mit Natriumäthylat auf 120° (Dieckmann, *B.* **27**, 966). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Benzol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_7H_4O_6(C_2H_5)_2$. Geht durch Verseifen mit Schwefelsäure in 1,2-Diketopentamethylen über (Dieckmann, *B.* **30**, 1470).

2. * Säuren $C_8H_8O_6$ (*S. 822–824*).

1) ****Succinylbernsteinsäure, Cyclohexandion(2,5)-Dicarbonsäure(1,4)*** $CO_2H.CH<\begin{matrix}CO.CH_2\\ CH_2.CO\end{matrix}>CH.CO_2H$ (*S. 822*). *B.* {Bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf γ-Bromacetessigester (Wedel, *A.* **219**, 94;} Conrad, Schmidt, *B.* **29**, 1045).

*Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 823*). *B.* Bei 3—4-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Bernsteinsäureäthylenester mit 1 Thl. Natriumäthylat (Vorländer, *A.* **280**, 186). — Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311. Absorption elektrischer Schwingungen: Dr., *B.* **30**, 956. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat entsteht Hexahydrobenzo-3,4-Dipyrazolon $C_8H_8N_4O_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 1270).

2) ****Diacetylfumarsäure*** $\begin{matrix}CH_3.CO.C(CO_2H)\\ \because\\ CH_3.CO.C(CO_2H)\end{matrix}$ (*S. 824*). *Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6$. Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{22}H_{22}N_4O_3$ (Paal, Haertel, *B.* **30**, 1994). Die Verseifung zu Diacetfumarsäure gelang nicht.

4) ***1-Methylcyclopentandion(3,4)-Dicarbonsäure(2,5)*** $CH_3.CH<\begin{matrix}CH(CO_2H).CO\\ \vdots\\ CH(CO_2H).CO\end{matrix}$.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Methylglutarsäurediäthylester und Oxalester mittels Natriumäthylat (Dieckmann, *B.* **32**, 1932). — Prismatische Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 108°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Aether und kaltem Alkohol, leichter in Benzol, leicht in $CHCl_3$. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung bräunlichroth bis violett.

5) ***Tetramethylen-1,3-Dioxalylsäure*** $CO_2H.C(OH):C<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>C:C(OH).CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Eintragen bei nicht über 60° von 60 ccm Vitriolöl in die unter Erhitzen bereitete, abgekühlte Lösung von 30 g Paraformaldehyd in 40 g Brenztraubensäure (Kaltwasser, *B.* **29**, 2273). Man erwärmt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und giesst in 100 ccm Wasser. Das nach mehrstdg. Stehen in der Kälte ausgeschiedene Product wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 239,5—240,5° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, unter Spiegelbildung. Die wässerige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ stark rothbraun gefärbt. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Aethylen und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht das Anhydrid $C_8H_4O_4$. Addirt 4 At. Chlor. Mit 4 At. Brom und Essigäther entsteht eine bei 165—170° unter HBr-Abspaltung schmelzende Säure $C_8H_8O_6Br_4$. — $NH_4.C_8H_7O_6$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Na.Ā. Kleine Nadeln. — K.Ā. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_6O_6$. Glänzende Bättchen.

Anhydrid $C_8H_4O_4$ = $\overset{O\text{———————}|}{\dot{C}O.C:C<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>C:\dot{C}.CO}$ (mit Brücke —O—) = $\begin{matrix}CO\text{—}O\text{—}CO\\ \dot{C}:C<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>C:\dot{C}\\ |\;O\text{——}|\end{matrix}$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg.

Erhitzen auf 145° von 5 g Tetramethylen-1,3-Dioxalylsäure mit 50 ccm Vitriolöl (KALTWASSER). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: über 300°. Unlöslich in Alkalien.

3. *Säuren $C_9H_{10}O_6$ (*S. 825*).

2) ***Methenylbisacetessigsäure, 3,5-Dimethylsäure-Hepten(3)-dion(2,6)*** $CO_2H.C(CO.CH_3):CH.CH(CO.CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetessigester, Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid (2 : 1 : 3 Moleküle) durch ½-tägiges Kochen; besser aus Aethoxymethylenacetessigester (S. 317) und alkoholischem Natracetessigester bei gewöhnlicher Temperatur (CLAISEN, *A.* **297**, 35; D.R.P. 79 087, *B.* **28** Ref., 366). — Kurze Prismen aus heissem Ligroïn und CS_2. Schmelzp.: 96°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform. Nicht ohne Zersetzung aufzubewahren. Starke einbasische Säure, löslich in Alkalicarbonaten. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Spuren von $FeCl_3$ blauviolett bis braunviolett. Giebt durch Erhitzen mit Ammoniumacetat und Eisessig Lutidindicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 168), durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat m-Oxyuvitinsäuremonoäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1948).

3) ***1,1-Dimethylcyclopentandion(3,4)-Dicarbonsäure(2,5)*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CO_2H).CO\\CH(CO_2H).CO\end{matrix}$. Dimethylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_9H_8O_6(CH_3)_2$. *B.* Aus ββ-Dimethylglutarsäuredimethylester und Oxalester mittels Na-Alkoholat (DIECKMANN, *B.* **32**, 1934). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 117°.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Wie beim Dimethylester (DIECKMANN, *B.* **32**, 1933). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 96°.

4a. Säuren $C_{12}H_{16}O_6$.

1) ***Diäthylsuccinylbernsteinsäure*** $C_2H_5.C(CO_2H)<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>C(C_2H_5).CO_2H$. Diäthylester $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumsuccinylbernsteinsäurediäthylester und C_2H_5J (BAEYER, *B.* **26**, 232).

a) ***cis-Form.*** Oel. Kp_{15}: 215°.
b) ***trans-Form.*** Schmelzp.: 86—87°.

2) ***Methylpropylsuccinylbernsteinsäure*** $C_3H_7.C(CO_2H)<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>C(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen auf 100° von Propylsuccinylbernsteinsäurediäthylester, gelöst in Benzol, mit Natriumäthylat und CH_3J (BAEYER, *B* **26**, 233). — Oel. Kp_{15}: 195—200°.

3) ***Methylisopropylsuccinylbernsteinsäure*** $C_3H_7.C(CO_2H)<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>C(CH_3).CO_2H$. Diäthylester $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Wie die entsprechende Normalpropylverbindung (BAEYER). — Oel. Kp_{15}: 195—200°.

4b. Säuren $C_{14}H_{20}O_6$.

1) ***Dipropylsuccinylbernsteinsäure*** $C_3H_7.C(CO_2H)<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.CH_2\end{matrix}>C(C_3H_7).CO_2H$. Diäthylester $C_{18}H_{28}O_6 = C_{14}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumsuccinylbernsteinsäurediäthylester und Normalpropyljodid (BAEYER, *B.* **26**, 232).

a) ***cis-Form.*** Oel. Kp_{15}: 217—218°.
b) ***trans-Form.*** Schmelzp.: 86—87°.

2) ***Diisopropylsuccinylbernsteinsäure*** $C_3H_7.C(CO_2H)<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>C(C_3H_7).CO_2H$. Diäthylester $C_{18}H_{28}O_6 = C_{14}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$.

a) ***cis-Form.*** Oel. Kp_{15}: 215—220° (BAEYER, *B.* **26**, 232).
b) ***trans-Form.*** Schmelzp.: 116—117° (BAEYER).

F. Säure $C_nH_{2n-12}O_6$.

5,5-Diacetyl-1-Methylcyclopenten(1)-dion(3,4)-Carbonsäure(2) $C_{11}H_{10}O_6 = \begin{matrix}CO.C(CO_2H):C.CH_3\\CO\text{———}C(CO.CH_3)_2\end{matrix}$.

Aethylester des Diimids, Diimido-Diacetyl-Methylcyclopenten-Carbonsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix} HN:C.C(CO_2.C_2H_5):C.CH_3 \\ HN:C \text{———} C(CO.CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Cyanimidomethylacetylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2945). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 153—158°.

XIV. *Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff (*S. 825—848*).

A. *Säuren $C_nH_{2n}O_7$ (*S. 825—831*).

I. *Hexanpentol(2,3,4,5,6)-Säuren $C_6H_{12}O_7$ (*S. 825—830*).

1) ****d-Glykonsäure (Dextronsäure)*** $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$ (*S. 825—827*).

B. Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf d-Glykose (BERTRAND, *C. r.* **127**, 729). Durch Oxydation von d-Glykose mit Kaliumferricyanid (TARUGI, NISCHIOTTI, *G.* **27** II, 131). — *Darst.* Bei der Oxydation von Glykose mit Brom ist nur wenig mehr als die theoretische Menge des Halogens erforderlich (RUFF, *B.* **32**, 2274). — Bei der Oxydation des Ca-Salzes mit basischem Ferriacetat + H_2O_2 im Sonnenlicht oder mittels Brom bei Gegenwart von Bleicarbonat entsteht d-Arabinose, daneben im ersteren Falle Oxyglykonsäure (S. 428), Ameisensäure und Glykolsäure in geringer Menge (R., *B.* **31**, 1574; *B.* **32**, 2270). Mit Formaldehyd + HCl entsteht Dimethylenätherglykonsäure $C_8H_{12}O_7$. — $K.C_6H_{11}O_7$. Wasserhelle Prismen, die sich bei 180° unter starkem Aufschäumen zersetzen.

8) ****l-Gulonsäure*** $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$ (*S. 828*). *B.* Das Nitril entsteht neben l-Idonsäurenitril bei 8-tägigem Stehen von Xylose mit Blausäure (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1975). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 140° von 2 g l-Idonsäure (S. 425) mit 1,5 g Pyridin und 8 g Wasser (E. F., F.) — Wird beim Erhitzen mit Pyridin in l-Idonsäure zurückverwandelt.

10) ****Galactonsäure.*** *An Stelle der im Hauptwerk gemachten Angaben, welche sich theils auf die d-Galactonsäure, theils auf die inactive Säure beziehen, ist der folgende Artikel zu setzen.*

a) ****d-Galactonsäure, d-Lactonsäure*** $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ, *A.* **122**, 96) oder d-Galactose (KILIANI, *B.* **13**, 2307; **18**, 1552) mit Brom. Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf d-Galactose (BERTRAND, *C. r.* **127**, 730). — *Darst.* Durch 12-stdg. Einwirkung von nur wenig mehr als der theoretischen Menge Brom auf Milchzucker (RUFF, *B.* **32**, 2274). — Krystallisirt, beim Stehen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure, im Vacuum, in Nädelchen. Zerfliesslich. Geht bei 100° in das Anhydrid $C_6H_{10}O_6$ (S. 425) über; dieses entsteht schon zum Theil beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Säure. Löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. In wässeriger Lösung linksdrehend. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung (K., *B.* **14**, 2529). Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure (S. 437) oxydirt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure. Wird von Jodwasserstoffsäure in das Anhydrid der γ-Oxycapronsäure umgewandelt. Beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 150° entsteht Talonsäure (Hptw. Bd. I, S. 829). — $NH_4.C_6H_{11}O_7$. Grosse, monokline Krystalle. — $Na.C_6H_{11}O_7 + 2H_2O$. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Monokline Tafeln (K., *B.* **14**, 651). Verliert bei 100° $4H_2O$. Eine lauwarme wässerige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich das Salz $Ca.C_6H_{10}O_7$(?) fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus $Ba(C_6H_{11}O_7)_2$ und Barytwasser schon in der Kälte das Salz $Ba.C_6H_{10}O_7$(?) (HLASIWETZ, *A.* **158**, 259). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisirt aus concentrirter heisser Lösung in kleinen monoklinen Nadeln mit $1H_2O$. Bei freiwilligem Verdunsten schiessen monokline Krystallbüschel mit $4H_2O$ an. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $CaCd(C_6H_{11}O_7)_4 + 9H_2O$. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2 + 4PbO$(?). Durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

Aethylester. *B.* Die $CaCl_2$-Verbindung entsteht beim Sättigen von 1 Thl. galactonsaurem Calcium, vertheilt in 3,5 Thln. absolutem Alkohol, mit HCl-Gas unter Kühlung (KOHN, *M.* **16**, 334). — $C_8H_{16}O_7.CaCl_2$. Sehr hygroskopisch.

Anhydridhydrat $C_6H_{10}O_6 + H_2O$. *B.* Man verdunstet eine wässerige Lösung von d-Galactonsäure über Schwefelsäure zum Syrup, löst diesen in warmem, absolutem Alkohol, verdunstet die filtrirte Lösung bei 40° und stellt dann über Schwefelsäure (SCHNELLE, TOLLENS, *A.* **271**, 82). — Nädelchen. Schmelzp.: 64—65°. Verliert beim Erwärmen im Luftstrome 1 Mol.-Gew. H_2O; der Rückstand schmilzt bei 90—92°.

Pentacetyl-d-Galactonsäureäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = CH_2(O.C_2H_3O).(CH.O.C_2H_3O)_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen der $CaCl_2$-Verbindung des Galactonsäure-Aethylesters mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und wenig $ZnCl_2$ (KOHN, *M.* **16**, 337). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol. Liefert beim Verseifen mit Salzsäure, wie auch mit alkoholischer Kalilauge nur Galactonsäure.

b) ***l-Galactonsäure*** $CH_2(OH).\overset{OH}{\underset{H}{C}}\ \overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von i-galactonsaurem Strychnin krystallisirt erst das Salz der d-Galactonsäure, gelöst bleibt jenes der l-Säure, das man durch Baryt zerlegt (E. FISCHER, HERTZ, *B.* **25**, 1258). Man entfernt den Baryt durch Schwefelsäure, bindet die freie Säure an Kalk und verdunstet in der Kälte. Beim Auskochen des auskrystallisirten Salzes mit Wasser löst sich wesentlich das Salz der l-Säure. — Verhält sich ganz wie die d-Säure, ist nur optisch entgegengesetzt. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Ist dem Salz der d-Säure sehr ähnlich.

c) ***Inactive (i-)Galactonsäure.*** *B.* Bei der Reduction von Schleimsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 856) durch Natriumamalgam (FISCHER, HERTZ, *B.* **25**, 1247). — *Darst.* Man dampft die Lösung von 150 g reiner Schleimsäure in ca. 9 L. Wasser auf $1^1/_2$ L. ein, filtrirt und trägt in das durch Schwefelsäure stets schwach sauer gehaltene Filtrat bei 0° Natriumamalgam (von $2^1/_2$%) in Portionen von je 100 g ein. Nach Verbrauch von 800 g setzt man die Reduction in schwach alkalischer Lösung fort, bis 12 Vol. der Lösung 1 Vol. gebräuchlicher FEHLING'scher Lösung nicht mehr vollständig reduciren (F., H., *B.* **25**, 1250). Das Filtrat vom Quecksilber neutralisirt man mit verdünnter Schwefelsäure, dampft es dann bis zur beginnenden Ausscheidung von Na_2SO_4 ein, fügt 50 ccm Vitriolöl und darauf die siebenfache Menge heissen 96%igen Alkohols hinzu. Nach dem Erkalten filtrirt man, verjagt aus dem Filtrat den Alkohol und kocht den Rückstand mit $BaCO_3$. Die Lösung des Baryumsalzes zerlegt man genau durch Schwefelsäure. — i-Galactonsäure ist ein Gemenge von d- und l-Galactonsäure, die man in Form ihrer Strychninsalze von einander trennen kann. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2^1/_2H_2O$ (bei 100°). Mikroskopische Prismen. Löslich in 40—50 Thln. siedendem Wasser, die Lösung krystallisirt erst wieder nach starkem Eindampfen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (bei 100°). Sehr feine Nadeln. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung der Säure (F., H., *B.* **25**, 1252). — Feine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 122—125°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aceton. Wird von Natriumamalgam zu i-Galactose reducirt.

15) ***l-Idonsäure*** $CH_2(OH).\overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{OH}{\underset{H}{C}}\ \overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht neben l-Gulonsäurenitril bei 8-tägigem Stehen von Xylose mit Blausäure (FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1975). Man verseift das Nitril durch Baryt u. s. w. und isolirt die Säure aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Gulonsäure (S. 424) durch Darstellung des Brucinsalzes. — Bei 3-stdg. Erhitzen auf 140° von 2 g l-Gulonsäure mit 1,5 g Pyridin und 8 g Wasser (F., F.). — Trennung von der Gulonsäure mit Hülfe der Benzalverbindung: v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 305 (Idonsäure giebt leicht ein Dibenzalderivat, Gulonsäure vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd). — Syrup. Für die Lösung von 0,5 g in 3,5 g Wasser ist α: — 5,2° bei l = 100 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt stark sauer. Wird beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140° in l-Gulonsäure zurückverwandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht erst l-Idose und dann l-Idit. Wird von HNO_3 zu l-Idozuckersäure oxydirt. — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2.CdBr_2 + H_2O$. Feine Nadeln (aus heissem Wasser + Alkohol). Schmelzp.: 205° (corr., rasch erhitzt) (unter Gasentwickelung). Löslich in etwa 1 Thl. Wasser. Für eine 10,5%ige Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: —3,25°.

16) ***d-Idonsäure*** $CH_2(OH)C(H)(OH)-C(OH)(H)-C(H)(OH)-C(OH)(H).CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 140° von 40 g d-Gulonsäurelacton mit 28 g Pyridin und 160 g Wasser (FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1981). Zur Reinigung wird das Baryumsalz und aus diesem das Brucinsalz dargestellt. — Für die 11%ige Lösung in Wasser ist $[\alpha]_D$: + 3,41°. — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2.CdBr_2 + H_2O$.

17) ***Chitonsäure.*** *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 50 g Glykosamin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. I, S. 1047) in 250 g Wasser unter Kühlung mit einem geringen Ueberschuss von $AgNO_2$, filtrirt, fällt überschüssiges Silber durch HCl und lässt das Filtrat vom AgCl stehen. Nach 6 Stunden erwärmt man auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser bis auf 400 ccm und fügt zur Lösung 110 g Brom. Nach 36 Stunden verjagt man das Brom, fügt 100 g Bleiweiss hinzu und filtrirt. Aus dem Filtrat entfernt man den Rest des HBr durch Ag_2O und überschüssiges Silber sowie Blei durch H_2S und kocht, bis aller H_2S verjagt ist. Dann stellt man das Calciumsalz dar (FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 139). — $[\alpha]_D$: +44,5° in wässeriger Lösung (p = 8,83). — Geht beim Eindampfen ihrer Lösungen zum Theil in das Anhydrid über. HNO_3 erzeugt Isozuckersäure (S. 436). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (über H_2SO_4). Vierseitige Plättchen. 1 Thl. löst sich bei 20° in 12 Thln. Wasser. Für eine 8,96%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: +32,8° bei 19°.

Chitaminsäure $C_6H_{13}O_6N$. *B.* Man lässt eine Lösung von 50 g Glykosamin-Hydrobromid in 500 ccm Wasser 2—3 Wochen lang mit 100 g Brom stehen (FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 142). Man fügt von Zeit zu Zeit Brom hinzu. Man verjagt das Brom durch Erhitzen. Beim Erkalten scheidet sich unangegriffenes Glykosaminsalz aus. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat mit Wasser auf 500 ccm und schüttelt die Lösung erst mit $PbCO_3$, dann mit feuchtem Silberoxyd. Man filtrirt und kocht den Rückstand mit Wasser aus, fällt aus den vereinigten Lösungen Pb und Ag durch H_2S und dampft das Filtrat von den Schwefelmetallen ein. — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Für eine 6,6%ige Lösung in Wasser ist $[\alpha]_D$: + 1,5°. Die salzsaure Lösung hat ein bedeutend stärkeres Drehungsvermögen. Sehr leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht eine Säure $C_6H_{13}O_3N$ (s. u.). HNO_3 erzeugt Chitarsäure (S. 400). — $C_6H_{13}O_6N.HBr$. — $Cu(C_6H_{12}O_6N)_2$. Blaue Krystallmasse.

Säure $C_6H_{13}O_3N$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 100° im Rohr von 5 g Chitaminsäure mit 35 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 3 g rothem Phosphor (FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 145). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 220—230° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Holzgeist.

2. * Säuren $C_7H_{14}O_7$ (*S. 830*).

1) **α-Rhamnohexonsäure** {***Isodulcitcarbonsäure***} $CH_3-CH(OH)-C(OH)(O)-C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(OH)(H)-CO_2H$ (*S. 830*). Rhamnohexonsäure oder deren Lacton vereinigen sich nicht mit Formaldehyd (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2512; *A.* **299**, 327). — $Cd(C_7H_{13}O_7)_2$ (bei 105°). Glänzende Blättchen. Löst sich bei 14° in 271 Thln. und bei Siedehitze in ca. 20 Thln. Wasser (FISCHER, MORELL, *B.* **27**, 386).

* **Anhydrid** $C_7H_{12}O_6$ (*S. 830*). HNO_3 oxydirt zu Schleimsäure (S. 437). Geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 150° zum Theil in β-Rhamnohexonsäure (s. u.) über.

2) ***β-Rhamnohexonsäure*** $CH_3.CH(OH).C(OH)(H)-C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(H)(OH).CO_2H$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 150—155° von 100 g α-Rhamnohexonsäureanhydrid mit 80 g Pyridin und 500 g Wasser (FISCHER, MORELL, *B.* **27**, 387). Man verdünnt die filtrirte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und kocht zur Verjagung des Pyridins mit 100 g Aetzbaryt. Beim Eindampfen der mit CO_2 behandelten Lösung scheidet sich zunächst das Baryumsalz der α-Rhamnohexonsäure aus. Das Filtrat davon verdünnt man mit Wasser, fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, kocht das Filtrat vom $BaSO_4$ zunächst mit Thierkohle, dann mit überschüssigem $Cd(OH)_2$, leitet ½ Stunde lang CO_2 ein und filtrirt heiss. Beim Stehen des Filtrats scheidet sich der grösste Theil der noch vorhandenen

α-Säure als Cadmiumsalz aus, der Rest krystallisirt beim Eindampfen. Die Mutterlauge davon wird durch H_2S zerlegt und die freie Säure mit Brucin + Wasser gekocht und dann eingedunstet. Den Rückstand rührt man mit kaltem, absolutem Alkohol an, giesst ab, löst das Salz in heissem Alkohol und fällt durch Aether. Es wird dann durch Baryt zerlegt. — Geht beim Eindampfen ihrer Lösungen in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_7H_{12}O_6$. *B.* Siehe die Säure (Fischer, Morell). — Krystallkrusten (aus Aceton). Schmelzp.: 134—138°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; für eine 9,9%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: +43,34° bei 20°. Geht beim Erhitzen mit Pyridin auf 150° zum Theil in α-Rhamnohexonsäure über. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und Schwefelsäure entsteht Rhamnohexose. Salpetersäure (D: 1,2) oxydirt zu l-Taloschleimsäure (S. 438).

B. * Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$ (*S. 831—834*).

1. * Säuren $C_5H_8O_7$ (*S. 831—832*).

3) ***Trioxyglutarsäure, Pentantriol(2,3,4)-Disäure*** $CO_2H.(CH.OH)_3.CO_2H$.

```
                                  OH  H   H
a) *l-Trioxyglutarsäure (S. 831) CO2H.C —C   C.CO2H.
                                  H   OH  OH
```

a) ***l-Trioxyglutarsäure*** (*S. 831*) Elektrische Leitfähigkeit K: 0,132 (Roth, *B.* **32**, 560).

```
                          H   OH  OH
b) d-Trioxyglutarsäure CO2H.C——C——C.CO2H.
                          OH  H   H
```

b) ***d-Trioxyglutarsäure*** *B.* Durch Oxydation von d-Arabinose mit Salpetersäure in geringer Ausbeute (Ruff, *B.* **32**, 558). Beim Aufbewahren concentrirter, schwach saurer Zuckerlösungen in heissen Räumen, neben anderen Producten (v. Lippmann, *B.* **26**, 3060; **32**, 1213). — Hexagonale(?) Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 128° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, heissem Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: + 22,88° (c = 5,127). — $Ba.C_5H_6O_7$ (bei 100°).

c) ***rac. Trioxyglutarsäure.*** *B.* Aus gleichen Theilen d- und l-Säure in Aceton (Ruff, *B.* **32**, 558). — Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 154,5° (corr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, ziemlich leicht in Aceton. Elektrisches Leitungsvermögen K: 0,069 (Roth, *B.* **32**, 560). — $C_5H_6O_7.K_2$. Monokline(?) Prismen.

4) * ***Inactive Trioxyglutarsäure, Xylotrioxyglutarsäure***

```
     OH  H   OH
CO2H.C  —C ——C.CO2H
     H   OH  H
```

(*S. 831*). *B.* Bei Oxydation von Oxyglykonsäure (S. 428) mit HNO_3 (Boutroux, *C. r.* **127**, 1225). Bei 48-stdg. Erwärmen auf 55° von 4 g Isorhamnonsäurelacton (S. 393) mit 16 g Salpetersäure (D: 1,2) (Fischer, Herborn, *B.* **29**, 1965). — Elektrische Leitfähigkeit K: 0,066 (Roth, *B.* **32**, 560). — * **K-Salz.** Krystallisirt aus sehr conc. Lösung wasserfrei (Ruff, *B.* **32**, 559). — $Ca.C_5H_6O_7 + 3H_2O$. — $Ca.C_5H_6O_7 + 2H_2O$ (B.).

2. * Säuren $C_6H_{10}O_7$ (*S. 832—834*).

3) * ***Hydrourinsäure*** (*S. 832*) konnte nach Böttinger's Angaben nicht wieder erhalten werden (Wolff, *A.* **305**, 154, 162).

4) * ***Glykuronsäure, Hexanal(6)-Tetrol(2,3,4,5)-Säure(1)***

```
    H   H   OH  H
CHO.C—  C — C   C.CO2H
    OH  OH  H   OH
```

(*S. 833*). *Darst.* Man erhitzt Euxanthinsäure (Hptw. Bd. II, S. 2102) 2 Stunden lang mit Schwefelsäure von 10% auf 130—135° (Mann, Tollens, *A.* **290**, 155). — Nachweis durch p-Bromphenylhydrazin: Neuberg, *B.* **32**, 2395.

* **Anhydrid** $C_6H_8O_6$ (*S. 833*). $[\alpha]_D$: 18,25° in wässeriger Lösung (c = 10) (Mann, Tollens, *A.* **290**, 156). Beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure entsteht viel Furfurol.

Verbindung $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$. *B.* Aus Glykuronsäure und p-Bromphenylhydrazin in wässeriger Lösung (Neuberg, *B.* **32**, 2396). — Hellgelbe Nadeln aus 60%igem Alkohol. Schmelzp.: 236°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, sonst sehr wenig löslich. Die 2%ige alkoholische Lösung dreht stark rechts.

5) **Oxyglykonsäure, Hexanon(5)-Tetrol(2,3,4,6)-Säure(1)** $CH_2(OH).CO.C(H)(OH).C(OH)(H).C(H)(OH).CO_2H$ (*S. 833*). *B.* Neben d-Arabinose, Ameisensäure und Glykolsäure, bei der Oxydation von glykonsaurem Calcium mittels H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat (RUFF, *B.* **32**, 2270). — Giebt bei der Oxydation mit HNO_3 Traubensäure, Trioxyglutarsäure, Glyoxylsäure und Dioxybuttersäure (BOUTROUX, *C. r.* **127**, 1224). — *$(C_6H_9O_7)_2Ca + 3H_2O$. Verliert bei 130° 2 Mol. H_2O. Löst sich in ca. 600 Thln. Wasser von 20°.

C. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$ (*S. 834—844*).

1. *Oxäthenyltricarbonsäure, 2-Methylsäure-Butanol(2)-Disäure $C_5H_6O_7 = CO_2H.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 834*). *B.* Aus Oxalessigester durch folgeweise Anlagerung von HCN und Verseifung (DURAND, *C. r.* **128**, 1525). — Giebt mit Kalkwasser keine Fällung. — $Ca_3(C_5H_3O_7)_2 + 5\frac{1}{2} H_2O$.

2. *Säuren $C_6H_8O_7$ (*S. 835—841*).

1) ***Citronensäure, 3-Methylsäure-Pentanol(3)-Disäure*** $CO_2H.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H + H_2O$ (*S. 835—839*). *Synthese der Citronensäure*: Der Aethylester der Citronensäure entsteht durch Condensation von Bromessigester mit Oxalessigester in Gegenwart von Zink: $CO_2(C_2H_5).CH_2Br + CO_2(C_2H_5).CH_2.CO.CO_2C_2H_5 + Zn = CO_2(C_2H_5).CH_2.C(OZnBr)(CH_2.CO_2C_2H_5).CO_2C_2H_5$. $CO_2(C_2H_5).CH_2.C(OZnBr).(CH_2.CO_2C_2H_5).CO_2C_2H_5 + H_2O = CO_2(C_2H_5)CH_2.C(OH).(CH_2.CO_2C_2H_5).CO_2C_2H_5 + ZnO + HBr$ (LAWRENCE, *Soc.* **71**, 457). *Die {Synthese aus γ-Cyanacetessigsäureäthylester von Haller und Held} (Z. 29—31 v. o.) ist zu streichen* (vgl. HANTZSCH, EPPRECHT, *A.* **278**, 69). — *B.* Bei der Gährung von Glykose durch die Pilze Citromycetes pfefferianus und C. glaber (WEHMER, *Bl.* [3] **9**, 728); D.R.P. 72957, *B.* **27** Ref., 448). Auch die Pilze „Penicillium luteum" und „Mucor piriformis Fisch" erzeugen Citronensäure aus Zucker, wenn auch in wenig erheblichem Betrage (WEHMER, *Ch. Z.* **21**, 1022; D.R.P. 91891; *C.* **1897** II, 160).

Molekularrefraction im festen und gelösten Zustande: GLADSTONE, HILBERT, *Soc.* **71**, 824. Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 214. Alkalibindungsvermögen: DEGENER, *C.* **1897** II, 936. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

Beim Stehen an der Sonne einer mit 1% Ur_2O_3 versetzten, 5%igen wässerigen Citronensäurelösung entsteht bald Aceton (SEEKAMP, *A.* **278**, 374). — Verhalten im Thierkörper: SABBATANI, *C.* **1899** II, 23.

Reactionen der Citronensäure: Nachweis durch Bildung von Aceton (vermittelst $KMnO_4$), bezw. Bromaceton: STAHRE, *Fr.* **36**, 195. Nachweis durch Ueberführung in Acetondicarbonsäure (mittels $KMnO_4$) und Erkennung der letzteren mit Hülfe ihrer Quecksilbersulfat-Verbindung: DENIGÈS, *A. ch.* [7] **18**, 413. Nachweis in vegetabilischen Säften, Wein und Milch: DENIGÈS, *P. C. H.* **39**, 396; Nachweis im Wein: KUNZ, *C.* **1899** II, 733. Farbenreaction mit β-Naphtol in Schwefelsäure: blau, auch bei längerem Erhitzen nicht in Grün übergehend (Unterschied von Weinsäure) (PINERUA, *Chem. N.* **75**, 61; *C. r.* **124**, 291).

Trennung der Citronensäure von der Aepfelsäure: Man stellt eine kalte Lösung von 2,5% der Säuren in Holzgeist von 95% dar und trägt Chinin ein, wodurch saures citronensaures Chinin ausgefällt wird. Aus dem Filtrat davon kann durch Cinchonin saures äpfelsaures Cinchonin gefällt werden (SINDET, *Bl.* [3] **15**, 1162).

Salze: *$Na.C_6H_7O_7 + H_2O$. Krystallisirt auch wasserfrei (SALZER). — *$Na_2.C_6H_6O_7 + H_2O$. Krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2} H_2O$ (S.). — *$Na_3.C_6H_5O_7 + 5\frac{1}{2} H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (S.). — *$K.C_6H_7O_7 + 2H_2O$. Krystallisirt wasserfrei (S.).

*$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. Hygroskopisch. Verliert 2 Mol. H_2O bei 100—130°, den Rest erst bei 175—185° (SOLDAINI, BERTÈ, *C.* **1899** II, 350; *G.* **29** I, 489).

$TiO(C_6H_6O_7K)_2 + H_2O$. *B.* Titanhydroxyd wird in einer Lösung von primärem Kaliumcitrat gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 557). Kleine, weisse Krystalle. — $Zr_2(C_6H_5O_7).(NH_4)_3$ (HARRIS, *Am.* **20**, 871). — $Th(OH).C_6H_5O_7$ (HABER, *M.* **18**, 695). — $SnO(C_6H_6O_7NH_4)_2 + \frac{1}{2} H_2O$. *B.* Zinnhydroxyd wird in Ammoniumcitratlösung gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 557). Weisse Krystalle aus Alkohol und Aether.

$AsO.(NH_4)_3.(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. Sehr zerfliessliche Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) (HENDERSON, PRENTICE, *Soc.* **67**, 1034). — $AsO.Na_3.(C_6H_6O_7)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$. Tafeln (H., PR.). — $AsO.K_3.(C_6H_6O_7)_2 + 4\frac{1}{2} H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (H., PR.). Wenig beständig. — $SbO.(NH_4)_3.(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. Prismen (aus verdünntem Alkohol) (H., PR.).

— $SbO.Na_3.(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. Nädelchen (H., PR.). — $SbO.K_3.(C_6H_6O_7)_2 + 2H_2O$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) (H., PR.). Reagirt sauer, leicht löslich in kaltem Wasser. — $Sb.Ba_3(C_6H_5O_7)_3 + 10H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Erwärmen von $SbO.K_3.(C_6H_6O_7)_2$ mit $BaCl_2$ (H., PR.). Verdünnte Schwefelsäure scheidet daraus die Säure $OH.Sb(C_6H_7O_7)_2$ ab. Dieselbe krystallisirt in Täfelchen, ist sehr leicht löslich in Wasser, verbindet sich mit Basen, wird aber von verdünnten Mineralsäuren sofort zerlegt.

Molybdäncitronensäure $(CO_2H.CH_2)_2C.O.MoO_2.O.C(CH_2.CO_2H)_2$ (mit CO_2H an beiden C). *B.* Die Salze entstehen durch Zufügen von Molybdäntrioxyd zur siedenden Lösung der entsprechenden Citrate (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 546). — $MoO_2(C_6H_6O_7NH_4)_2 + {}^1/_2H_2O$. — $MoO_2(C_6H_6O_7Na)_2$. — $MoO_2(C_6H_6O_7K)_2 + 2H_2O$. Alle drei bilden farblose, prismatische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Leicht zersetzlich durch Licht oder Luft. — $MoO_2(C_6H_6O_7)_2Ba + 5H_2O$. Krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser.

Salze der Wolframcitronensäure $(CO_2H.CH_2)_2C.O.WO_2.O.C(CH_2.CO_2H)_2$ (mit CO_2H an beiden C) (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 547). — $WO_2(C_6H_6O_7.NH_4)_2.C_6H_7O_7NH_4 + 2H_2O$. Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $WO_2(C_6H_6O_7Na)_2.C_6H_7O_7Na + {}^1/_2H_2O$. — $WO_2(C_6H_6O_7K)_2.C_6H_7O_7K + 3{}^1/_2H_2O$. — $2WO_2(C_6H_6O_7)_2Ba.(C_6H_7O_7)_2Ba + 10H_2O$. Farblose Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyläthercitronensäure $C_7H_{10}O_7 = CH_2(CO_2H).C(OCH_3).(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Pentamethylester der Methyläther-$\alpha\alpha'$-Dicarboxycitronensäure (S. 452) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* **306**, 34). — Sehr kleine Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 176—178° unter Zersetzung. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Benzol unlöslich. — $(C_7H_7O_7)_2Ca_3$. Krystallinisches Pulver. — $(C_7H_7O_7)_2Ba_3$. Amorphes, unlösliches Pulver. — $C_7H_7O_7.Ag_3$. Weisses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Methyläthercitronensäuretrimethylester $C_{10}H_{16}O_7 = CH_2(CO_2CH_3).C(OCH_3)(CO_2CH_3).CH_2.CO_2CH_3$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 163° (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* **306**, 36).

S. 841, Z. 17 v. o. statt: „$C_6H_8ClO_7$" lies: „$C_6H_7ClO_7$".

2) ***Isocitronensäure, 3-Methylsäure-Pentanol(2)-Disäure*** $OH.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 841*). *B.* Der Triäthylester entsteht bei der Reduction von 10 g Oxalbernsteinsäureester (S. 431) mit 200 g Natriumamalgam von $2{}^1/_2{}^0/_0$ (WISLICENUS, NASSAUER, *A.* **285**, 7). — $Na_3.C_6H_5O_7$ (bei 105°). Ungemein leicht löslich in Wasser.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$. Oel. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 260°. Kp_{14}: 149—150° (WISLICENUS, NASSAUER). Schwer löslich in Wasser.

***Anhydrid, Lactoisocitronensäure** $C_6H_6O_6$ (*S. 841*). Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 120—130° (WISLICENUS, NASSAUER, *A.* **285**, 9). Leicht löslich in Essigester, schwer in Benzol und Ligroïn, sehr wenig in $CHCl_3$.

3. *Säuren $C_7H_{10}O_7$ (*S. 841—843*).

S. 842, Z. 7 v. o. statt: „$C_{11}H_{16}O_7 = C_7H_6O_7(C_2H_5)_2$" lies: „$C_{11}H_{18}O_7 = C_{11}H_8O_7(C_2H_5)_2$".

2) *$\beta\gamma$-***Dicarboxy-γ-Valerolactonsäure*** (*S. 842*). ***Anhydrid** $C_7H_8O_6 = CH_3.C(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO$ (O-Brücke zwischen C und CO) (*S. 842*). *Darst.*: MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 304).

5) ***Säure*** $CO_2H.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). Anhydrid $C_7H_8O_6$. *B.* Bei 30-stdg. Erhitzen auf 65° von Trimethylentricarbonessigsäure-Tetramethylester (S. 445) mit Sodalösung (BUCHNER, WITTER, *B.* **27**, 876). Man extrahirt die neutralisirte Lösung mit Aether, dampft ein und säuert den Rückstand an. — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 190°.

4. *Säuren $C_8H_{12}O_7$ (*S. 843*).

2) ***α-Oxy-$\alpha'\alpha'$-Dimethyltricarballylsäure, 2,2-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentanol(4)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. Anhydrid, Lactonsäure $C_8H_{10}O_6 = CO.C(CH_3)_2.CH(CO_2H).CH.CO_2H$ (O-Brücke zwischen CO und CH). a) ***cis-Lactonsäure.*** *B.* Man erhitzt 4,4 g Dimethyltricarballylsäure mit 7,1 g PBr_3 und 13,2 g Brom 6 Stunden lang auf dem Wasserbade und tröpfelt das durch einen CO_2-Strom vom überschüssigen Brom befreite Product in siedendes Wasser ein (BAEYER, *B.* **29**, 2794; B., VILLIGER, *B.* **30**, 1960). Man kocht noch einige Minuten und schüttelt die nach dem Erkalten mit Ammonsulfat ge-

sättigte Lösung mit Essigäther aus. Zur Reinigung fällt man durch $CaCl_2 + NH_3$ das Calciumsalz aus. — Grosse Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 196° (langsam erhitzt); 207° (rasch erhitzt, unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, sehr wenig in $CHCl_3$. Beständig gegen conc. Salpetersäure. Geht bei längerem Erhitzen auf 150° grösstentheils in die trans-Säure über. Beim Schmelzen mit KOH und wenig Wasser entstehen Essigsäure, Oxalsäure und a-Dimethylbernsteinsäure. — $Ca.C_8H_8O_6 + 3H_2O$. Seideglänzende, schwer lösliche Blätter. Verliert bei 125° 2 Mol. H_2O und bei 150° $3H_2O$.

b) ***trans-Lactonsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Dioxyisocamphoronsäure (erhalten aus dibromirter Isocamphoronsäure [S. 410] und kochendem Barytwasser) mit Chromsäure. Durch längeres Erhitzen der cis-Säure auf 150° (Baeyer, Villiger, *B.* **30**, 1960). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 211—212°. Ist schwerer löslich in Wasser als die cis-Säure. Geht beim Erhitzen auf 150° zum kleinen Theil in die cis-Säure über. Unterscheidet sich von der cis-Säure besonders dadurch, dass ihre mit NH_3 neutralisirte Lösung mit $AgNO_3$, $BaCl_2$ und $CaCl_2$ keinen Niederschlag giebt.

5. *Säuren $C_9H_{14}O_7$ (*S. 843—844*).

1) ****Oxycamphoronsäuren*** (*S. 843*). Zur *Darst.* vgl. auch Bredt, *A.* **299**, 151.

a) *Die im Hauptwerk an dieser Stelle als α-Säure beschriebene Verbindung von Kachler und Spitzer ist keine Tricarbonsäure, sondern hat die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ und stellt die krystallwasserhaltige Lactonsäure einer Oxycamphoronsäure dar; sie hat die Bezeichnung Camphoransäure erhalten* (vgl. Bredt, *A.* **299**, 138).

****Camphoransäure*** $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ = $(CH_3)_2C$— CO | >O, $CH_3.C(CO_2H).CH.CO_2H$ $+ H_2O$. Schmelzpunkt: 209—210° (Bredt). Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. Erfordert in der Kälte genau 2 Mol.-Gew. KOH zur Neutralisation, in der Wärme etwas mehr (Baeyer, Villiger, *B.* **30**, 1958). Lässt sich durch Alkalien nicht zur Oxytricarbonsäure aufspalten. Liefert mit KOH geschmolzen glatt Oxalsäure und Trimethylbernsteinsäure. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Ist gegen HNO_3 sehr beständig (Bredt, *A.* **299**, 150).

*„Anhydro-α-Oxycamphoronsäure" $C_9H_{12}O_6$ von Kachler und Spitzer (*S. 843*) *ist krystallwasserfreie Camphoransäure* (vgl oben).

Camphoransäuremonomethylester $C_{10}H_{14}O_6 + H_2O = C_7H_{10}O_2(CO_2H).CO_2CH_3 + H_2O$. *B.* Siehe den Dimethylester; auch aus Camphoransäureanhydrid durch CH_3OH (Bredt, *A.* **299**, 155). — Rhombische, sphenoïdisch-hemiëdrische Tafeln (Fock). Schmelzp.: 81—83°. Ziemlich löslich in Wasser. Entwässert: tetragonale Krystalle (Fock) aus Aether. Schmelzp.: 157°. Ist eine einbasische Säure und verliert das Krystallwasser bei 100°.

Camphoransäuredimethylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_9H_{10}O_6(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphoransäure durch CH_3OH und HCl neben dem sauren Monomethylester, von dem er durch Soda getrennt wird. Auch aus Bromanhydrocamphoronsäurechlorid durch CH_3OH (Bredt, *A.* **299**, 153). — Lange Nadeln aus Wasser oder rhombische Prismen (Fock) aus CH_3OH. Schmelzp.: 111°.

* **Camphoransäureanhydrid** $C_9H_{10}O_5$ (*S. 843, Z. 5 v. u.*). *B.* Aus Camphoransäure oder aus β-Bromanhydrocamphoronsäuremethylester durch Erhitzen im Vacuum (Bredt, *A.* **299**, 149, 152). — Kp_{10}: 175°.

b) **β-Oxycamphoronsäure* $C_6H_{10}(OH)(CO_2H)_3$ (*S. 844*). Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. Verliert über 250° 2 Mol. H_2O unter Bildung von Camphoransäureanhydrid. Beim Schmelzen mit KOH entsteht glatt Oxalsäure und Trimethylbernsteinsäure (Bredt, *A.* **299**, 157).

2) ***Oxyisocamphoronsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH<^{CH_2.CO_2H}_{CH(OH).CO_2H}$. *B.* Entsteht neben anderen Producten bei der Oxydation von Pinonsäure (S. 262) durch $KMnO_4$ (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 1350). — $K_3.C_9H_{11}O_7$. — $Ag_3.C_9H_{11}O_7$.

Anhydrid, Isocamphoransäure $C_9H_{12}O_6$. *B.* Bei der Destillation der Säure im Vacuum (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 1350). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 143,5°.

3) ***α-Oxyisocamphoronsäureanhydrid*** $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ = $CO_2H.CH.C(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ (O.CO) $+ H_2O$. *B.* Bei der Reduction von 7 g α-Ketoisocamphoronsäure (S. 432), gelöst in 30 g Wasser + Soda, mit überschüssigem Natriumamalgam unter Kühlung (Baeyer, *B.* **29**, 2792). Man erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade. — Grosse, dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 186°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether und Essigäther, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 140° entsteht Isocamphoronsäure (S. 410).

4) ***Säure*** $C_9H_{14}O_7$. *B.* Aus einer Säure, welche durch folgeweise Behandlung von Methacrylsäureester mit Natriummethylmalonester, Einwirkung von Jodessigester und Hydrolyse mit Salzsäure erhalten wurde, durch Oxydation mit Salpetersäure (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 70). — Krystalle. Schmelzp.: 137°.

S. 844, Z. 4 v. u. statt: „$C_{15}H_{22}O_2$" lies: „$C_{15}H_{22}O_5$".

D. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_7$ (*S. 845—846*).

(Vor I.) Carboxyoxalessigsäure, 2-Methylsäure-Butanondisäure, Oxalmalonsäure $C_5H_4O_7 = CO_2H.CO.CH(CO_2H)_2$. **Triäthylester** $C_{11}H_{16}O_7 = C_5HO_7(C_2H_5)_3$. *Darst.* Durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Natriummalonsäureäthylester (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 78). — Kp_{10}: 220°. Zersetzt sich bei der Destillation theilweise unter Abspaltung von CO und Bildung von Methantricarbonsäureester.

I. *Säuren $C_6H_6O_7$ (*S. 845*).

2) ****Oxalbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2)-Disäure*** $CO_2H.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 845*). ***Triäthylester** $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_3O_7(C_2H_5)_3$ (*S. 845*). Siedet auch im Vacuum unter geringer Zersetzung. Kp_{16}: 152°. Kp_{24}: 164° (WISLICENUS, NASSAUER, *A.* **285**, 3). Zerfällt beim Erhitzen an der Luft in Aethenyltricarbonsäure-Triäthylester und CO, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2, Ameisensäure und Bernsteinsäure. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Isocitronensäuretriäthylester (S. 429).

3) ***Acetontricarbonsäure, 2-Methylsäure-Pentanon(3)-Disäure*** $(CO_2H)_2CH.CO.CH_2.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_3O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einwirkung von (1 Atom-Gew.) Na auf (2 Mol.-Gew.) Malonester bei 70—90°, neben Essigester, Alkohol und einem Ester $C_{18}H_{18}O_{11}$ (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1273, 1277). — Oel. Kp_{20}: 182—183° (i. D.). $D^{13}{}_4$: 1,139. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Bicarbonaten. Mischbar mit organischen Solventien. Flüchtig mit Wasserdampf (unter Zersetzung). Die alkoholische Lösung röthet Lackmus. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung kirschroth. Liefert bei der Einwirkung von wässerigen Alkalien glatt Malonsäure; wird von Säuren unter Bildung von Aceton verseift. Durch Destilliren des primären Na-Salzes unter vermindertem Druck entsteht Acetondicarbonsäureester. Vereinigt sich mit Malonester in Gegenwart von Na-Aethylat bei 145° zu Phloroglucintricarbonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 2089).

Salze: $C_{12}H_{16}O_7K_2.KHCO_3$ (?). Prismen aus Alkohol + Aether. — $(C_{12}H_{17}O_7)_2Cu + 2H_2O$. Sternförmig gruppirte, hellgrüne Nadeln, die wasserhaltig bei 83—85°, wasserfrei bei 58—60° schmelzen. Sehr leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, ziemlich leicht in Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol, fast unlöslich in Wasser, Ligroïn. — $C_{12}H_{15}O_7Ag_3$. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Ag.

2. *Säuren $C_8H_{10}O_7$ (*S. 845*).

1) ****α-Acettricarballylsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$ (*S. 845*). ***Triäthylester** $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$ (*S. 845*). *B.* Aus Aethylfumarat und Natriumacetessigester in ätherischer Lösung (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 727). — Kp_{11}: 187—188°. Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,11) entsteht Acetonylbernsteinsäure (S. 377).

2) ****β-Acettricarballylsäure, 3-Methylsäure-3-Aethanoyl-Pentandisäure*** $CH_3.CO.C(CH_2.CO_2H)_2.CO_2H$ (*S. 845*). ***Triäthylester** $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$ (*S. 845*). Geht beim Kochen mit Salzsäure in das Ketodilacton der β-Acetglutarsäure (s. S. 378) über (EMERY, *A.* **295**, 104).

4) ***Oxaladipinsäure, 3-Methylsäure-Heptanon(2)-Disäure*** $CO_2H.CH(CO.CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Oxalester, Natriumäthylat und Adipinsäureester in ätherischer Lösung (WISLICENUS, SCHWANHÄUSER, *A.* **297**, 110). — Fast farbloses, dickflüssiges Oel; nicht rein dargestellt. Siedet oberhalb 220° im Vacuum unter CO-Abspaltung und Bildung von Adipincarbonsäureester (S. 377). Mit $FeCl_3$ intensiv rothe Reaktion.

5) ***Acetonylcarboxybernsteinsäure, 2,3-Dimethylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. **Triäthylester** $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Man versetzt die warme Lösung von 10,5 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol

mit 75 g Malonsäureester und giebt 100 g β-Bromlävulinsäureester hinzu (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 310). Man erwärmt kurze Zeit auf 100°. — Bei mehrstündigem gelinden Erwärmen von 64 g Natriummalonsäureester, suspendirt in absolutem Aether, mit 50 g Acetacrylsäureester (E.). — Oel. Kp_{11}: 188°. D^{20}_4: 1,1322. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Acetonylbernsteinsäure (S. 377).

3. *Säuren $C_9H_{12}O_7$ (*S. 845—846*).

S. 846, Z. 9 v. o. statt: „**4. Aeskuletinsäure** $C_9H_{12}O_7$" *lies:* 3. ***Aeskuletinsäure***".

4) ***α-Ketoisocamphoronsäure, Dimethyltricarballoylameisensäure, 3,3-Dimethyl-4-Methylsäure-Hexanon(2)-Disäure*** $CO_2H.CO.C(CH_3)_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von NaOCl-Lösung (entsprechend 5 At. O) (dargestellt durch Sättigen von Natronlauge von 10% mit Chlor bei 0°) in die Lösung von je 5—10 g Pinoylameisensäure (S. 387) in 20 Thln. Natronlauge (D: 1,23) (BAEYER, *B.* 29, 2790). Man erwärmt das Gemisch schnell auf 25° und lässt mehrere Stunden bei 35° stehen. Man schüttelt die vom NaOCl durch Bisulfit befreite, angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Lösung mit Essigäther aus. — Tafeln oder Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 186° bis 187° (unter Gasentwickelung). Schwer löslich in kaltem Wasser und Essigäther, fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit PbO_2 und Wasser (+ wenig Essigsäure) entsteht Dimethyltricarballylsäure. Liefert ein syrupförmiges Anhydrid. Beständig gegen $KMnO_4$ in der Kälte. Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht oxydirt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht α-Oxyisocamphoronsäureanhydrid (S. 430). — $Ag_2.C_9H_{10}O_7$. Mikroskopische Nädelchen.

5) ***Acetonyltricarballylsäure, 3,4-Dimethylsäure-Heptanon(6)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 1-Acetobutantetracarbonsäureester(1,2,3,4) mit verdünnter Salzsäure (1:1) am Rückflusskühler (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 729). — Langsam erstarrendes Oel. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_9H_{11}O_7$. Etwas löslich in kaltem Wasser.

6) ***2,2-Dimethyl-5-Methylsäure-Hexanon(3)-Disäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$. Trimethylester $C_{12}H_{18}O_7 = C_9H_9O_7(CH_3)_3$. *B.* Aus 4-Brom-2-Dimethylacetessigsäuremethylester und Na-Malonsäuremethylester (neben Aethantetracarbonsäuremethylester) (CONRAD, *B.* 30, 864). — Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 300° bis 320°. Giebt beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure δ-Dimethyllävulinsäure (S. 245).

4. Säuren $C_{10}H_{14}O_7$.

1) ***α-Aceto-α-Aethyltricarballylsäure, 3-Aethyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(2)-Säure(6)*** $CH_3.CO.C(C_2H_5,CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Triäthylester $C_{16}H_{26}O_7 = C_{10}H_{11}O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Aethylfumarat und Natriumäthylacetessigester (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 728). — Farbloses Oel. Kp_9: 194—196°. D^{19}_{19}: 1,0996.

2) ***ω-Oxycamphotricarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_7$. Anhydride $C_{10}H_{12}O_6$. a) ***β-Derivat.*** *B.* Man tröpfelt allmählich 12 ccm trockenes Brom in ein Gemisch aus 5 g wasserfreier trans-Camphotricarbonsäure (S. 420) und 2,5 g rothem Phosphor, verjagt dann das freie Brom, tröpfelt den Rückstand in wenig kaltes Wasser und erhitzt das gefällte Oel wiederholt mit Wasser. Das aus dem Wasser auskrystallisirende Anhydrid wird mit Benzol gewaschen und aus Aether + Holzgeist umkrystallisirt (KIPPING, *Soc.* 69, 963). — Durchsichtige Tafeln (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: gegen 220° (unter Zersetzung). Kaum löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Aether und Aceton. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl nicht gefällt. Geht durch Kochen mit Wasser, langsam und unvollständig, in das γ-Anhydrid über. Diese Umwandlung erfolgt sofort durch Aufkochen mit Alkalien.

b) ***γ-Derivat.*** *B.* Nebenproduct bei der Dartellung des β-Anhydrids (s. d.). Beim Kochen des β-Anhydrids mit Kalilauge (K.). Man übersättigt mit HCl, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Holzgeist aus. — Nadeln (aus Aether + Benzol). Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Aether und Aceton, sehr leicht in Wasser und daraus durch HCl fällbar. Zweibasische Säure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Verliert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Wasser.

5. 3-Methoäthyl-2,4-Dimethylsäure-Hexanon(5)-Säure(1) $C_{11}H_{16}O_7 = CH_3.CO.CH(CO_2H).CH[CH(CH_3)_2].CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{17}H_{28}O_7 = C_{11}H_{13}O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Condensation von Isobutylidenacetessigester und Malonsäureester in Gegenwart von Kaliumäthylat (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **126**, 251) — Kp_{10}: 189—191°.

E. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_7$ (*S. 846—848*).

1. *Acetondioxalsäure, Heptantrion(2,4,6)-Disäure $C_7H_6O_7 = CO(CH_2.CO.CO_2H)_2$ (*S. 846*).

*Diäthylester $C_{11}H_{14}O_7 = C_7H_4O_7(C_2H_5)_2$ (*S. 846*). *B.* {. . . (CLAISEN, *B.* **24**, 111)}, vgl. D.R.P. 57 648; *Frdl.* III, 12.

*Anhydrid, Chelidonsäure $C_7H_4O_6 + H_2O$ (*S. 846*). *B.* {. . . (CLAISEN)}, vgl. D.R.P. 57 648; *Frdl.* III, 12.

2. Säuren $C_8H_8O_7$.

1) ***Acetaconitsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexen(2)-on(5)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).C(CO_2H):CH.CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{20}O_7 = C_8H_5O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Bei 1/2-stdg. Kochen von 47,6 g Chlorfumarsäureester oder Chlormaleïnsäureester mit Natriumacetessigester (30 g Acetessigester und 5,4 g Na, gelöst in 150 ccm absolutem Alkohol) (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* **69**, 352; **71**, 323). — Flüssig. Kp_{15}: 188—189°. D^{16}: 1,1580. n_D: 1,470. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in CO_2, Alkohol und Acetonyläpfelsäure (S. 406). Beim Schütteln mit NH_3 entsteht die Verbindung $C_{10}H_{14}O_5N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_5N_2$. *B.* Beim Stehen des Triäthylesters der Acetaconitsäure mit conc. Ammoniak (R., T., *Soc.* **69**, 533). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 195°.

2) ***Acetyltrimethylentricarbonsäure*** $(CO_2H)CH \cdot (CO_2H)CH > C < CO_2H, CO.CH_3$? **Triäthylester** $C_{14}H_{20}O_7 = C_8H_5O_7(C_2H_5)_3$) A. Aus Acetessigester und Acetylendicarbonsäureester mittels Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 783). — Gelbes Oel. Kp_{13}: 186—187°.

3. Säuren $C_9H_{10}O_7$.

1) ***Malonyl-β-Butylendicarbonsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hepten(2)-on(5)-Säure(7)*** $CH_3.CH:C(CO_2H).CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{15}H_{22}O_7 = C_9H_7O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriumacetondicarbonsäureester und α-Chlorcrotonsäureester (RUHEMANN, *Soc.* **71**, 327). — Farbloses Oel. Kp_{10}: 196—197°. D^{15}_{15}: 1,1445. n_D^{15}: 1,472. Röthet Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nur schwach. Giebt mit conc. wässerigem Ammoniak zwei Verbindungen $C_{11}H_{16}O_5N_2$, deren eine bei 199—200° schmilzt, und eine Verbindung $C_9H_{12}O_5N_2$.

2) ***3,5-Dimethylsäure-Hepten(2)-ol(2)-dion(4,6)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CO.C(CO_2H):C(OH).CH_3$.

Anhydrid, Dehydracetcarbonsäure $C_9H_8O_6 = \begin{array}{l}CH_3.CO.CH.CO.C.CO_2H\\ \quad\quad\quad\; CO.O.C.CH_3\end{array}$. *B.* Man übergiesst bei 0° 40 g Acetondicarbonsäure mit 100—120 g Essigsäureanhydrid und erwärmt noch 5—10 Minuten auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273**, 194). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154°. Elektrische Leitfähigkeit: v. P., N. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in kaltem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Dehydracetsäure (Hptw. Bd. II, S. 1755), Aceton und CO_2. Beim Erhitzen mit Wasser oder Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Dimethylpyron (Hptw. Bd. I, S. 1025). Trocknes Brom erzeugt Pentabromacetylaceton und Bromdehydracetsäure. Bei wiederholtem Abdampfen des Kaliumsalzes mit Wasser hinterbleibt dehydracetsaures Kalium. — $K.C_9H_7O_6 + 2H_2O$. Nadeln. — $K_2.C_9H_6O_6$. Nadeln. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_9H_7O_6.CH_3$. Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 65° (v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273**, 199).

4. 4,6-Dimethylsäure-Nonen(3)-ol(3)-dion(5,7) $C_{11}H_{14}O_7 = CH_3.CH_2.CO.CH(CO_2H).CO.C(CO_2H):C(OH).CH_2.CH_3$.

Anhydrid, Dehydropropionylessigcarbonsäure $C_{11}H_{12}O_6 = C_2H_5.CO.CH < \begin{array}{l}CO \quad C.CO_2H\\ CO.O.C.C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus Acetondicarbonsäure und 3–3 1/2 Thln. Propion-

säureanhydrid, wie bei Dehydracetcarbonsäure (s. o.) (v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273**, 201). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Geht bei der Destillation oder beim Abdampfen mit Kali in Dehydropropionylessigsäure (S. 387) über.

5. Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ *siehe Bd. II, S. 2040.*

6. Camphérylmalonsäureester $C_{17}H_{24}O_6 = C_{13}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ *siehe Bd. II, S. 2041.*

F. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$ (*S. 848*).

(Vor I.) Triketopentamethylendicarbonsäure, Cyclopentantrion(2,4,5)-Dicarbonsäure(1,3) $C_7H_4O_7 = CO_2H.CH<\begin{matrix}CO.CH.CO_2H\\ \vdots\\ CO.CO\end{matrix}$.

Diäthylester $C_{11}H_{12}O_7 = C_7H_2O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 4 g Acetondicarbonsäureester und 2,5 g Diäthyloxalat in Natriumäthylat (15 g absol. Alkohol und 1 g Natrium) (RIMINI, *G.* **26** II, 375). Man lässt 2 Stunden stehen, wäscht dann das ausgeschiedene Salz mit Aether und zerlegt es durch die theoretische Menge verdünnter Schwefelsäure. — Nadeln (aus Essigäther). Fängt bei 140° an sich zu zersetzen. NH_3O erzeugt eine Verbindung $C_9H_{13}O_9N$, die unlöslich in Alkohol und Aether, aber sehr leicht löslich in Wasser ist.

G. Säure $C_nH_{2n-12}O_7$.

I-Methyl-2-Aethanoyl-Cyclopenten(5)-dion(3,4)-Dicarbonsäure(2,5) $C_{10}H_8O_7 =$
$CH_3.CO.C(CO_2H).C(CH_3)$
$\quad | \qquad\qquad >C.CO_2H$.
$CO \text{——} CO$

Diimido-Methyl-Acetyl-Cyclopenten-Dicarbonsäure-Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_5N_2$

$= \begin{matrix} & C.CO_2H & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ HN:C & & C.CH_3 \\ | & & | \\ HN:C & \text{—} & C<\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$. *B.* Durch Lösen von $\alpha\alpha$-Diacetyl-$\beta\beta$-Diimidoadipinsäurediäthylester (S. 447) in verdünnter Natronlauge (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2943). — Dunkelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

XV. *Säuren mit acht Atomen Sauerstoff (*S. 848—856*).

A. *Säuren $C_nH_{2n}O_8$ (*S. 848—851*).

2. *Säuren $C_7H_{14}O_8$ (*S. 849—850*).

2) **α-Glykoheptonsäure, Heptanhexol(2,3,4,5,6,7)-Säure, Dextrosecarbonsäure*

$$OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$$

(*Die Raumformel im Hauptwerk ist unrichtig.*)

*Anhydrid, α-Glykoheptonsäurelacton $C_7H_{12}O_7$ (*S. 849*). Zeigt Mehrdrehung; nach dem Constantwerden ist $[\alpha]_D$: — 49,5 bis 49,8° in ca. 7%iger wässeriger Lösung (WEBER, TOLLENS, *A.* **299**, 328). Giebt mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure zwei Dimethylenglykoheptonsäurelactone (W., T., *B.* **30**, 2512).

4) **Galactosecarbonsäure* $OH.CH_2.(CH.OH)_5.CO_2H$ (*S. 849*).

α-Galaheptonsäure (= der *Galactosecarbonsäure von KILIANI und MAQUENNE), *B.* Bei mehrstdg. Erhitzen von β-Galaheptonsäure mit 1 Thl. Pyridin und 5 Thln. Wasser auf 135—140° (FISCHER, *A.* **288**, 154). — *Darst.* Man löst 100 g reine Galactose in 150 ccm warmem Wasser und versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung mit 28 ccm wasser-

freier Blausäure und 2—3 Tropfen Ammoniak. Das nach 3-tägigem Stehen ausgeschiedene α-Galaheptonsäureamid wird von der, das β-Galaheptonsäureamid enthaltenden Mutterlauge abfiltrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und mit 10 Thln. heissem Wasser und 1½ Thl. krystallisirtem Barythydrat gekocht (F., *A.* **288**, 141). Zerfällt beim Eindampfen theilweise in Wasser und α-Galaheptonsäureanhydrid.

*Anhydrid, α-Galaheptonsäurelacton $C_7H_{12}O_7$ (*S. 850*). *B.* Bei wiederholtem Eindampfen von α-Galaheptonsäure mit starkem Alkohol (FISCHER, *A.* **288**, 142). — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Erweicht gegen 142° und schmilzt bei 147°, langsam erhitzt. Für die wässerige Lösung ist bei c = 9,848 und t = 20° $[\alpha]_D$: — 52,2°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

S. 850, Z. 1 v. o. statt: „B. 21 [2] 1139" lies: „B. 21 [2] 139".

β-Galaheptonsäure. *B.* Entsteht neben α-Galaheptonsäure (s. d.) aus Galactose und Blausäure (FISCHER, *A.* **288**, 152). Zur Trennung der beiden Säuren werden die Phenylhydrazinderivate dargestellt und wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sich das α-Derivat zuerst abscheidet. Man krystallisirt schliesslich aus 25 Thln. heissem Alkohol von 50% um. — Wandelt sich beim Erhitzen mit 5 Thln. Wasser und Pyridin auf 140° theilweise in die α-Säure um. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam β-Galaheptose.

S. 850, Z. 24 v. u. statt: „A. 2172" lies: „A. 272".
S. 850, Z. 17 v. u. statt: „228" lies: „2228".

3a. Säure $C_{10}H_{20}O_8$.

Anhydro-5,5,5,3,3-Pentamethylol-4-Hydroxyvaleriansäurelacton $C_{10}H_{16}O_6$ = $[CH_2(OH)]_3C.CH.C\left[<{CH_2 \atop CH_2}>O\right].CH_2.CO$ (CH und CO durch O verbunden). *B.* Man lässt 50 g Lävulinsäure mit 250 g Formaldehydlösung von 40%, 5 L. Wasser und 200 g krystallisirtem Aetzbaryt 2—3 Wochen lang stehen (RAVE, TOLLENS, *A.* **276**, 69). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 174—176°.

Triacetat $C_{16}H_{22}O_9 = C_{10}H_{13}O_3(C_2H_3O_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161° (R., T.)

B. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$ (*S. 851—856*).

I. *Dioxyweinsäure, Butantetroldisäure $C_4H_6O_8 = CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$

(*S. 851*). *B.* Beim Eintröpfeln von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig, in Dioxymaleïnsäure (S. 403), vertheilt in Eisessig (FENTON, *Soc.* **67**, 48). — *Darst.* Man löst rohe, auf Thon getrocknete Nitroweinsäure (Hptw. Bd. I, S, 796) in wenig kaltem Wasser, stumpft mit fester Soda den grössten Theil der anhängenden Mineralsäure ab, bis Malachitgrünpapier nicht mehr wesentlich verändert wird, und versetzt mit einer gesättigten Lösung von überschüssigem Natriumacetat. Nach 24 Stunden haben sich 100—140% vom Gewicht der verwendeten Weinsäure an dioxyweinsaurem Natrium abgeschieden (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 291 Anm.). — *Darst. der freien Säure.* Man rührt 18,4 g kryst. Dioxymaleïnsäure mit 80 ccm Eisessig an und tropft Brom, in wenig Eisessig gelöst, allmählich hinzu, so lange Entfärbung eintritt; darauf fügt man einige Tropfen Wasser hinzu und fährt mit dem Bromzusatz so lange fort, bis auch nach Zugabe einiger Tropfen Wasser die Bromfärbung bestehen bleibt (im Ganzen ca. 5,5 ccm Brom). Man lässt dann ca. 2 Stunden stehen, saugt die abgeschiedene Dioxyweinsäure ab und wäscht sie mit kleinen Mengen absoluten Aethers (FENTON, *Soc.* **73**, 71). — Schmelzp.: 114—115° unter Zersetzung. K: 1,24 (SKINNER, *Soc.* **73**, 488). Zerfällt, in wässeriger Lösung erhitzt, in CO_2 und Tartronsäure (S. 351). Dioxyweinsäure neutralisirt bei 0° zwei Aequivalente Alkali, bei gewöhnlicher und höherer Temperatur mehr, unter Uebergang in Carbonate und Tartronate. Die Säure wird durch Zink und verdünnte Säuren zunächst zu Dioxyfumarsäure (S. 400) reducirt. Auch Bromwasserstoff in Eisessig reducirt zu Dioxymaleïnsäure bezw. Dioxyfumarsäure. Die Einwirkung von Anilin führt, schon in kalter wässeriger Lösung, unter Entwickelung von CO_2, zur Anilidomalonanilsäure bezw. Anilidomalonsäure (REISSERT, *B.* **31**, 382). — Benutzung zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis von Natrium: F., *Soc.* **73**, 167.

Salze: FENTON, *Soc.* **73**, 472. Die Lösungen der neutralen Salze zersetzen sich beim Stehen unter Bildung von CO_2 und Tartronaten. — $(NH_4)_2C_4H_4O_8.2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen 2,83 Thle. — $Li_2.C_4H_4O_8.2\frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen 0,079 Thle. — $Na_2.C_4H_4O_8.3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen 0,034 Thle.; verliert im Vacuum $\frac{1}{2}H_2O$. — $K.C_4H_5O_8.H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen 2,70 Thle. — $K_2.C_4H_4O_8.H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen

2,66 Thle. — $Rb_2.C_4H_4O_8.3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen 6,51 Thle. — $Cs_2.C_4H_4O_8.2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen 22,5 Thle. — $Cs.C_4H_5O_8$ ist weniger löslich als das neutrale Salz. — Das *Baryumsalz ist leicht zersetzlich; in dem frisch gefällten Salz ist das Verhältniss $Ba:C_4H_4O_8 = 1:1$. — Das Cadmiumsalz ist krystallinisch. — Silber-, Mercuri- und Kupfersalze werden leicht reducirt. — Stanno- und Ferrosalze reduciren die Säure zu Dioxymaleïnsäure.

2. *Säuren $C_6H_{10}O_8$ (*S. 851—856*).

1) ****d-Zuckersäure*** (*S. 851*) $CO_2H.\overset{OH}{\underset{H}{C}}\;\overset{H}{\underset{OH}{C}}\;\overset{OH}{\underset{H}{C}}\;\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$ (E. FISCHER, *B.* **29**, 1379).

B. Bei der Oxydation von Cellulose (neben Oxycellulose und sauerstofffreien Säuren mit 4 oder 5 C-Atomen) (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2594). — Ihre alkalische Lösung zeigt erst auf Zusatz von Uranylnitrat messbares Rotationsvermögen (HOLLEMAN, *R.* **17**, 327). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Weinsäure und Oxalsäure. Beim Erwärmen des sauren Kaliumsalzes mit Formaldehyd und HCl entsteht Methylenzuckerlactonsäure (S. 470). Bei der Gährung von zuckersaurem Ammonium durch Spaltpilze entsteht Pyrrol (v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3063).

S. 852, Z. 7 v. o. statt: „A. 245, 13“ lies: „A. 245, 3“.

2) ****l-Zuckersäure*** (*S. 853*) $CO_2H.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\;\overset{OH}{\underset{H}{C}}\;\overset{H}{\underset{OH}{C}}\;\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$.

4) *Dieser Artikel des Hauptwerkes ist durch das Folgende zu ersetzen*: ***Norisozuckersäure*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH).CH(OH).CO_2H}{CH(OH).CH(OH).CO_2H}$. *B.* Siehe unten das Anhydrid (Isozuckersäure) (TIEMANN, *B.* **27**, 119). — Die Salze und Derivate der Norisozuckersäure gehen beim Trocknen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen in die Derivate der Isozuckersäure über.

Salze: TIEMANN, HAARMANN, *B.* **19**, 1260; TIEMANN, *B.* **27**, 130. $(NH_4)_2.C_6H_8O_8$. Nadeln. — $K.C_6H_9O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Mg.C_6H_8O_8 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca.C_6H_8O_8 + H_2O$. Rhomboëder. — $Sr.C_6H_8O_8 + H_2O$. Rhomboëder. — $Ba.C_6H_8O_8 + H_2O$. Nadeln. — $Cu.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Lange, blaue Nadeln. — $Zn.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Lange Nadeln. — $Pb.C_6H_8O_8 + H_2O$(?). Nadeln. — $Ag_2.C_6H_8O_8$. Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(CH_3)_2$. Schmelzp.: 51° (TIEMANN, *B.* **27**, 128).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 73° (T.). Geht bei eintägigem Stehen über Schwefelsäure in Isozuckersäureester (s. u.) über.

Diacetylnorisozuckersäure $C_{10}H_{14}O_{10} = C_6H_8O_8(C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 174° (T.). Geht rasch bei 100° in Diacetylisozuckersäure (S. 437) über.

Tetracetylnorisozuckersäure $C_{14}H_{18}O_{12} = (C_2H_3O_2)_4.C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus Norisozuckersäure und Acetylchlorid (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **19**, 1270). — Krystalle. Wurde auch (aus Wasser) mit 1 Mol.-Gew. H_2O in Nadeln erhalten. Schmelzp.: 101°. Wird durch Erhitzen mit Wasser verseift.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_{14}H_{16}O_{12}(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Norisozuckersäurediäthylester und Acetylchlorid (TIEMANN, HAARMANN). — Geht beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in Diacetylisozuckersäurediäthylester (S. 437) über. — Nadeln. Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform.

Norisozuckersäure-Anhydrid, Isozuckersäure $C_6H_8O_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH).CH(CO_2H)}{CH(OH).CH(CO_2H)}\!>\!O$.

B. Beim Verdunsten einer Lösung von salzsaurem Glykosamin (Hptw. Bd. I, S. 1047) in verdünnter Salpetersäure (TIEMANN, *B.* **17**, 246). Durch Oxydation von Chitonsäure (S. 426) mit Salpetersäure (D: 1,2) (E. FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 142). — *Darst.* Man erhitzt 30 g Glykosamin-Hydrochlorid oder Chitin (Hptw. Bd. III, S. 576) mit 82 ccm Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbade und dampft unter Zusatz von weiteren 40 ccm Salpetersäure zum Syrup ein. Den Syrup löst man in 500 ccm Wasser, sättigt die Lösung in der Kälte mit $Ca(OH)_2$, filtrirt und entfernt den überschüssigen Kalk durch CO_2. Das Filtrat vom $CaCO_3$ kocht man mit Kohle, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedenen Calciumsalze der Norisozuckersäure und Isozuckersäure krystallisirt man aus Wasser um, löst sie in Wasser und kocht die Lösung 15 Minuten mit einer zur Zersetzung nicht völlig genügenden Menge Oxalsäure; man filtrirt und dampft das Filtrat zum Syrup ein. Zu der Lösung des Syrups in wenig Wasser fügt man das vierfache Volumen Alkohol

und einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzu und erwärmt einige Zeit auf 60—70°. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat mit Wasser, verjagt den Alkohol und dampft die Lösung ein, zuletzt über Schwefelsäure (TIEMANN, *B.* **27**, 119). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether. Die wässerige Lösung zeigt Birotation. Geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser zum Theil in Norisozuckersäure (s. S. 436) über. Wird von HJ zu Adipinsäure reducirt. Zerfällt bei der Destillation im Kohlensäurestrome in CO_2, Wasser und Brenzschleimsäure (Hptw. Bd. III, S. 697). Beim Erhitzen im Salzsäurestrome erfolgt Spaltung in Wasser und Dehydroschleimsäure (Hptw. Bd. III, S. 714). Mit PCl_5 entsteht das Chlorid der Hydrochlorfurfurandicarbonsäure (Hptw. Bd. I, S. 773).

Salze: TIEMANN, *B.* **27**, 130. Die Salze der Isozuckersäure entstehen aus den entsprechenden norisozuckersauren Salzen beim Trocknen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen. Sie gehen durch Wasseraufnahme in die Salze der Norisozuckersäure über. — $(NH_4)_2.C_6H_6O_7$ (bei 100°). — $K.C_6H_7O_7$ (bei 100°). — $K_2.C_6H_6O_7$ (bei 100°). — $Ca.C_6H_6O_7$ (bei 170°). — $Sr.C_6H_6O_7$ (bei 110°). — $Ba.C_6H_6O_7$ (bei 130°). — $Zn.C_6H_6O_7$ (bei 120°). — $Pb.C_6H_6O_7$. — $Cu.C_6H_6O_7$ (bei 110°) tiefblaue Nadeln.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen von Norisozuckersäure-Diäthylester über H_2SO_4 im Vacuum (TIEMANN, *B.* **27**, 127). — Krystallinisch. Schmelzp.: 101°. Geht an feuchter Luft rasch in Norisozuckersäureester über.

Diacetylisozuckersäure $C_{10}H_{12}O_9 = C_6H_6O_7(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diacetylnorisozuckersäure auf 100° (T., *B.* **27**, 129). — Schmelzp.: 174°. Geht durch Wasser rasch in Diacetylnorisozuckersäure (S. 436) über.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_9 = C_{10}H_{10}O_9(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Umkrystallisiren von Tetracetylnorisozuckersäure-Diäthylester (S. 436) aus siedendem Wasser (T., *B.* **27**, 128). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 49°.

6) ****d-Mannozuckersäure*** (*S. 854*) $CO_2H.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$.

7) ****l-Mannozuckersäure*** (*S. 854*) $CO_2H.\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$.

S. 854, Z. 22 v. u. statt: $C_8H_{12}N_2O_6$ lies: $C_6H_{12}N_2O_6$.

9) ****Schleimsäure*** (*S. 854*) $CO_2H.\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g α-Rhamnohexonsäureanhydrid (S. 426) mit 20 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 40—45° (E. FISCHER, MORELL, *B.* **27**, 387). Beim Erhitzen von d- oder l-Taloschleimsäure (S. 438) mit Pyridin und Wasser auf 140° (F., M.). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Pectin aus dem Enzian (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* **1898** II, 537). — Schmelzp.: 225° (SKRAUP, *M.* **14**, 480). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Oxalsäure und Traubensäure. Bei der Gährung des schleimsauren Ammoniums durch Spaltpilze entsteht Pyrrol (v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3063).

Salze: $TiO.C_6H_7O_8K + 3H_2O$. *B.* Titanhydrat wird in einer siedenden Lösung von schleimsaurem Kalium gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 557). Weisse Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2[NH_4.SbO.C_6H_8O_8] + NH_4.C_6H_9O_8 + 7H_2O$. Krystallpulver, erhalten durch mehrtägiges Kochen von saurem schleimsauren Ammonium mit Sb_2O_3 (HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1453). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.SbO.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. — $2[K.SbO.C_6H_8O_8] + K.C_6H_9O_8 + 6H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (HENDERSON, (PRENTICE, *Soc.* **67**, 1037).

Salze der Molybdänschleimsäure $\begin{matrix} CO_2H.(CH.OH)_2.CH & CH.CO_2H \\ \vert & \vert \\ & O.MoO_2.O \end{matrix}$ entstehen, wenn 1 Mol.-Gew. Molybdäntrioxyd zur siedenden Lösung der sauren schleimsauren Salze zugefügt wird. Löst man einen Ueberschuss von MoO_3 in den Salzlösungen, so entstehen Salze der Säure $CO_2H.\left[\begin{matrix} CH - CH \\ \vert \quad\quad \vert \\ O.MoO_2.O \end{matrix}\right]_2.CO_2H$ (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 552). — $2[MoO_2(OH).C_6H_8O_8.NH_4].C_6H_9O_8.NH_4 + 8H_2O$. Weisses Pulver. Leicht löslich in Wasser. Aus der Lösung fällt Alkohol das Salz $MoO_2.C_6H_7O_8.NH_4 + 5H_2O$. Weisses Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol. — $(MoO_2)_2.C_6H_5O_8.NH_4 + 7H_2O$. Weisses Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2[MoO_2(OH)$.

$C_6H_8O_8$.Na].$C_6H_9O_8$.Na + 1½ H_2O. — $(MoO_2)_2.C_6H_5O_8$.Na + 6½ H_2O. — 2[$MoO_2(OH)$.$C_6H_8O_8$.K].$C_6H_9O_8$.K + 14 H_2O. Krystallinisch. Giebt beim Lösen in Wasser das Salz $MoO_2.C_6H_7O_8$.K + 5 H_2O. — $(MoO_2)_2.C_6H_5O_8$.K + 6½ H_2O. Weisses Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser.

$WO_2.C_6H_7O_8$.K + 3 H_2O. Weiss, krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und leicht in verdünntem Alkohol (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 553).

*Dimethylester $C_8H_{14}O_8$ = $C_6H_8O_8(CH_3)_2$ (*S. 855*). Schmelzp.: 205° (unter Gasentwickelung) (HOLLEMAN, *R.* **17**, 326).

*Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8$ = $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$ (*S. 856*). Schmelzp.: 172° (SKRAUP, *M.* **14**, 472). Löst sich in 12,5 Thln. siedenden Alkohols. — Acetylchlorid erzeugt Tetraacetylschleimsäurediäthylester und Triacetylschleimsäuremonoäthylester-Anhydrid. Propionylchlorid wirkt analog. Liefert mit Essigsäureanhydrid nur ein Tetraacetylderivat. — $C_{10}H_{18}O_8$ + $CaCl_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus 1 Thl. schleimsauren Calcium und 3—4 Thln. Alkohol. Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Monoacetylschleimsäure $C_8H_{12}O_9$ + ½ H_2O = $C_6H_9O_8.C_2H_3O$ + ½ H_2O. Prismen. Schmelzp.: 198° (SKRAUP, *M.* **14**, 490).

Triacetylschleimsäure $C_{12}H_{16}O_{11}$ = $C_6H_7O_8(C_2H_3O)_3$. — **Anhydrid des Monoäthylesters** $C_{14}H_{18}O_{10}$ = $C_2H_5.CO_2.[C_4H_4(O.CO.CH_3)_3.O].CO$. *B.* Entsteht neben Tetraacetylschleimsäureester aus Schleimsäurediäthylester und Acetylchlorid bei 4-stdg. Kochen oder beim Erhitzen im Rohr auf 100° (SKRAUP, *M.* **14**, 474; **15**, 207). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Löst sich in 3 Thln. Aceton. Liefert mit Schwefelsäure Schleimsäure. Alkoholisches Natron erzeugt wenig Schleimsäure und zwei isomere Säuren $C_6H_{10}O_8$. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Schleimsäureamid.

* **Tetracetylschleimsäure** $C_{14}H_{18}O_{12}$ + 2 H_2O = $C_4H_4(OCOCH_3)_4(CO_2H)_2$ + 2 H_2O (*S. 856*). Schmelzp.: 242—243° (SKRAUP, *M.* **14**, 488). Krystallisirt aus Alkohol mit 2 C_2H_6O.

* **Diäthylester** $C_{18}H_{26}O_{12}$ = $C_6H_4(C_2H_3O_2)_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 856*). *B.* Aus Schleimsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid; entsteht neben Triacetylschleimsäuremonoäthylester-Anhydrid bei kurzem Kochen von 10 Thln. Schleimsäurediäthylester mit 16 Thln. Acetylchlorid (SKRAUP, *M.* **14**, 474; vgl. {WERIGO, *A.* **129**, 195}). Man trennt die beiden Verbindungen durch Behandeln mit Aceton, welcher nur das Triacetylderivat sehr leicht aufnimmt. — *Darst.* 200 g Schleimsäureester werden mit 600 g Essigsäureanhydrid und $^1/_{20}$ ccm conc. Schwefelsäure vermischt. Die Temperatur steigt freiwillig auf 95°. Ausbeute 97% (SKRAUP, *M.* **19**, 458). — Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in kaltem Eisessig. Löst sich in 7 Thln. kaltem $CHCl_3$, in 30 Thln. siedendem Alkohol, in 50 Thln. kaltem Benzol. Alkoholisches Natron erzeugt wenig Schleimsäure und zwei isomere Säuren $C_6H_{10}O_8$. {Alkoholisches NH_3 erzeugt Schleimsäureamid (RUHEMANN, *B.* **20**, 3367)}.

Tripropionylschleimsäure $C_{15}H_{22}O_{11}$ = $OH.C_4H_4(O.C_3H_5O)_3(CO_2H)_2$. — **Anhydrid des Monoäthylesters** $C_{17}H_{24}O_{10}$ = $C_2H_5.CO_2.[C_4H_4(O.CO.C_2H_5)_3.O].CO$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 5 g Schleimsäurediäthylester mit 9 g Propionylchlorid (FORTNER, SKRAUP, *M.* **15**, 203). Man destillirt nach 24 Stunden unangegriffenes Propionylchlorid im Vacuum ab und kocht den Rückstand wiederholt mit 300 ccm Ligroïn aus. Beim Verdunsten der Ligroïnlösungen krystallisirt zuerst Tetrapropionylschleimsäureester (s. u.) aus. — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 59°.

Tetrapropionylschleimsäure $C_{18}H_{26}O_{12}$ = $C_4H_4(O.C_3H_5O)_4(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{22}H_{34}O_{12}$ = $C_{18}H_{24}O_{12}(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 10 g Schleimsäurediäthylester mit 18 g Propionylchlorid (FORTNER, SKRAUP, *M.* **15**, 201). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 118—120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Aceton, Eisessig und Benzol.

```
                               OH OH OH OH
10) *Alloschleimsäure (S. 856) CO2H.C——C——C——C.CO2H.
                               H  H  H  H
```

11) ***Taloschleimsäure.*** a) ****d-Taloschleimsäure*** (*S. 856*)

```
       H  OH OH OH
CO2H.C——C——C——CO2H.
      OH  H  H  H
```

```
                       OH H  H  H
b) l-Taloschleimsäure CO2H.C——C——C——C.CO2H.
                       H  OH OH OH
```

B. Bei 28-stdg. Erhitzen

von 25 g β-Rhamnohexonsäure (S. 436) mit 50 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° (FISCHER, MORELL, *B.* **27**, 391). — Verhält sich ganz wie die d-Säure. $[\alpha]_D^{20}$: — 33,9° in wässeriger Lösung (p = 1,84).

12) ***d-Idozuckersäure*** $CO_2H.C(OH)(H)—C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(H)(OH).CO_2H$. *B.* Analog der l-Idozuckersäure (FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1983). — Syrup. Rechtsdrehend. — $Cu.C_6H_8O_8 + 2H_2O$.

13) ***l-Idozuckersäure*** $CO_2H.C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(H)(OH)—C(OH)(H).CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Erwärmen auf 50° von 1 Thl. l-Idonsäure (S. 425) mit 1½ Thl. Salpetersäure (D: 1,2) (FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1980). Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Syrup. Linksdrehend. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_6H_8O_8 + 2H_2O$. Schwach blaue, mikroskopische Säulen und Würfel. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

C. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$ (*S. 857—858*).

I. *Desoxalsäure, Methylsäure-Butandiol(2,3)-Disäure $C_5H_6O_8 = (CO_2H)_2C(OH).CH(OH).CO_2H$ (*S. 857*). *B.* Der Triäthylester entsteht bei 3—4 Minuten langem, kräftigem Schütteln von 3 Mol.-Gew. Oxaläther mit Natriumamalgam (enthaltend 5 At.-Gew. Natrium) bei 10—15° (STEYRER, SENG, *M.* **17**, 617). Man lässt das Product 1—1½ Stde. bei 10° stehen und extrahirt 3 Mal mit feuchtem Aether.

*Triäthylester $C_{11}H_{18}O_8 = C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$ (*S. 857*). Trikline Krystalle (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 78° (corr.). Kp_2: 156—157°. Zersetzt sich bei längerem Stehen mit Wasser, rascher beim Erhitzen. Die wässerige Lösung färbt sich bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen mit NH_3 erst gelb, dann tiefrothviolett. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht Glyoxylsäurephenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 699). Mit NH_3O entstehen Oxomalonsäureäthylester-Oxim (S. 282) und Glykolsäureester.

Der ölige Triäthylester (S. 857, S. 27 v. o.) ist zu streichen.

D. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$ (*S. 858—863*).

1) ***s-Aethantetracarbonsäure, Acetylentetracarbonsäure, 2,3-Dimethylsäure-Butandisäure*** $C_6H_6O_8 = CH(CO_2H)_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 858*). *B.* Beim Erwärmen von Aethanhexacarbonsäureester (S. 452) mit alkoholischem Kali (WEEWS, *Am.* **16**, 575). — Täfelchen (aus Aether). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Essigsäure. Zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Bernsteinsäure.

Dimethylester $C_8H_{10}O_8 = (CO_2H)_2C_2H_2(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Man lässt den Tetramethylester (30 g), gelöst in 2 L Holzgeist, mit 2 Mol.-Gew. KOH über Nacht stehen, verjagt den Holzgeist, säuert den Rückstand an und schüttelt mit Aether aus (WALKER, APPLEYARD, *Soc.* **67**, 771). Zur Reinigung kocht man die freie Säure mit Wasser und $Zn(OH)_2$. — Schmelzp.: 158—160° (unter Zersetzung). Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht Fumarsäuredimethylester.

***Tetramethylester** $C_{10}H_{14}O_8 = C_6H_2O_8(CH_3)_4$ (*S. 858*). *Darst.* Man tröpfelt 80 g Brom in ein Gemisch aus Natriummethylat (23 g Natrium, 300 ccm Methylalkohol) und 132 g Malonsäuredimethylester (WALKER, APPLEYARD, *Soc.* **67**, 770). — Schmelzp.: 135° (W., A.); 136° (BISCHOFF, *B.* **29**, 1283). Unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Brom auf 190° entsteht Dicarbintetracarbonsäureester $C_6H_8(CH_3)_4$ (S. 444).

***Tetraäthylester** $C_{14}H_{22}O_8 = C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 858*). *B.* Aus Dibromtricarballylsäureester und Natriummalonsäureester (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* **65**, 14). Bei 20-stdg. Kochen von je 11,5 g Natrium, 120 g absolutem Alkohol, 10 g Malonsäureester und 19,5 g CCl_4 (BISCHOFF, *B.* **28**, 2830). Entsteht in kleiner Menge neben Methylvinaconsäurediäthylester (S. 330) aus Malonsäureester, Propylenbromid und Natriumäthylat (MARBURG, *A.* **294**, 115). Entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von Dibromiden $R_2CBr.CH_2.CH_2Br$ auf Natriummalonsäureester, als Hauptproduct bei der Einwirkung von $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$ oder $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$ (IPATJEW, *Ж.* **30**, 391; *C.* **1898** II, 661; *J. pr.* [2] **59**, 551). Bei der Destillation von Dioxalbernsteinsäure-Teträthylester (S. 449) (WISLICENUS, BÖCKLER, *A.* **285**, 20). — Seideglänzende Nädelchen (aus Ligroïn). Kp_8: 200—210°.

Dimethyldiäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (CO_2.CH_3)_2C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Trimethylesters mit C_2H_5Br auf 100° (W., A.). — Dickflüssig. Kp_{18}: 200—203°.

Methyltriäthylester $C_{13}H_{20}O_8 = (CO_2.CH_3)C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus Malonsäuredimethylester und Natriumäthylat (W., A., *Soc.* **67**, 773). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58°.

2. * Säuren $C_7H_8O_8$ (*S. 858—859*).

1) * ***Isoallylentetracarbonsäure, 3,3-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $(CO_2H.CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 858*). *B.* Der Tetramethylester entsteht neben Aethenyltricarbonsäureester aus Malonsäuredimethylester, Natriummethylat und Chloressigsäure-Methylester (Bischoff, *B.* **29**, 967).

Tetramethylester $C_{11}H_{16}O_8 = C_7H_4O_8(CH_3)_4$. Flüssig. Kp_{10}: 187° (Bischoff).

* **Tetraäthylester** $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 859*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311.

2) * ***Dicarboxylglutarsäure, Methylendimalonsäure, 2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $CH_2[CH(CO_2H)_2]_2$ (*S. 859*). * **Tetraäthylester** $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 859*). *B.* Durch Eintragen unter Kühlung von 0,5 g Diäthylamin in ein Gemisch aus 32 g Malonsäureester und 8 g Formaldehydlösung von 40% (Knoevenagel, *B.* **27**, 2346). Man lässt 12 Stunden stehen und erhitzt dann einige Stunden auf 100°. Das abgeschiedene Oel wird im Vacuum destillirt. — Durch Einwirkung von Malonester auf Methylen-Bispiperidin oder -Bisanilin (Knoevenagel, *B.* **31**, 2585). — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 961.

3) * ***Propantetracarbonsäure, 2,3-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $(CO_2H)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 859*). * **Tetraäthylester** $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 859*). *B.* Aus Natriummalonester und Maleïnsäureester (Michael, Schulthess, *J. pr.* [2] **45**, 56). Aus Malonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (Ruhemann, Cunnington, *Soc.* **73**, 1007). — Kp_{14}: 200° (R., C.).

4) * ***Propantetracarbonsäure*** (*S. 859, Z. 14 v. u.*) *ist identisch mit 3), daher zu streichen.*

3. * Säuren $C_8H_{10}O_8$ (*S. 859—860*).

1) * ***Aethylendimalonsäure, 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure*** $(CO_2H)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 859*). *B.* {Der Tetraäthylester dieser Säure entsteht neben Aethylenmalonsäure beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester mit} Aethylenchlorid {(Perkin, *Soc.* **51**, 19;} *B.* **26**, 2243; *Soc.* **65**, 578). Der Tetraäthylester entsteht in kleiner Menge aus 1,1-Trimethylendicarbonsäureester (S. 327) mit Malonsäureester und Natriumäthylat (P., *Soc.* **67**, 112). — Bei der Einwirkung von CH_2J_2 auf das Dinatriumsalz des Tetraäthylesters entsteht Pentamethylen-Tetracarbonester(1,1,3,3) (Pospischill, *B.* **31**, 1951).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (CO_2H)_2C_4H_6(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl-Gas bei 0° (Auwers, Bredt, *B.* **28**, 887). — Oel.

* **Tetraäthylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 860*). Kp_{50}: 240—245° (P.).

2) * ***Aethylidendimalonsäure, 2,4-Dimethylsäure-3-Methyl-Pentandisäure*** $CH_3.CH[CH(CO_2H)_2]_2$ (*S. 860*). * **Tetraäthylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 860*). *Darst.* Durch Condensation von 2 Mol.-Gew. Malonester mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (Knoevenagel, *B.* **31**, 2587). — Kp_{17}: 208—209°.

5) ***Butantetracarbonsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$). *An Stelle des im Hptw. enthaltenen Artikels sind die folgenden Angaben zu setzen.* a) ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht neben Ketopentamethylendicarbonsäure $C_7H_8O_5$ (S. 385) aus Aconitsäuretriäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester und Alkohol (Auwers, *B.* **24**, 312; **26**, 370). Auch aus Fumarsäurediäthylester mit Natriumäthenyltricarbonsäureester und Behandeln des Productes mit alkoholischem Kali (A.). Das Monoanhydrid entsteht beim Erhitzen der β-Säure auf 180—190° (A., Jacob, *B.* **27**, 1121). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 236° (langsam erhitzt). Elektrische Leitfähigkeit (Walden, *Ph. Ch.* **10**, 569; H. Wislicenus, *B.* **27**, 1122): K = 0,0414. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 11,8 Thle. Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Tetramethylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_8H_6O_8(CH_3)_4$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl in der Kälte (Auwers, Jacob). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63—64°.

Leicht löslich. Liefert mit alkoholischem Ammoniak kein Tetramid (Unterschied vom Ester der β-Säure) (AUWERS, BREDT, *B.* **28**, 887).

Monoanhydrid $C_8H_8O_7$. *B.* Beim Erhitzen von 30 g β-Butantetracarbonsäure für sich oder besser mit 100 ccm Nitrobenzol auf 180—190° (AUWERS, JACOB). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Aceton + $CHCl_3$). — Schmelzp.: 232° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Dianhydrid $C_8H_6O_6$. *B.* Bei 5-tägigem Erhitzen von 5 g der Säure mit 50 g Acetylchlorid auf 100° (AUWERS, *B.* **26**, 372; **27**, 1125). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). Nadeln oder Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 168° (langsam erhitzt). Fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, sehr wenig löslich in heissem $CHCl_3$, ziemlich leicht in Aceton. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der β-Säure über.

b) ***β-Derivat.*** *Darst.* Man löst 1 At.-Gew. Natrium in 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (1 Vol.), verdünnt mit 5 Vol. Benzol, fügt 1 Mol.-Gew. Aconitsäuretriäthylester hinzu, erwärmt $^1/_2$ Stunde lang und destillirt das Benzol ab. Den Rückstand giesst man in viel Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und kocht die ölige Schicht (1 Vol.) mit $^3/_4$ Vol. conc. Salzsäure und $^3/_4$ Vol. Wasser (AUWERS, JACOB, *B.* **27**, 1121). Das beim Stehen sich ausscheidende Gemisch der beiden Butantetracarbonsäuren kocht man nach dem Trocknen längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, wobei sich das Anhydrid der β-Säure ausscheidet. — Seideglänzende Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 189°, unter Bildung des Monoanhydrids der α-Säure. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0400 (H. WISLICENUS, *B.* **27**, 1123). 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 27,4 Thle. Säure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid $C_8H_6O_6$ (s. u.). — $Ag_4.C_8H_6O_8$. Amorpher Niederschlag.

Tetramethylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_8H_6O_8(CH_3)_4$. *B.* Aus β-Butantetracarbonsäure, Holzgeist und HCl (AUWERS, JACOB). — Glänzende Prismen und Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75—76°. Sehr leicht löslich.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_8H_8O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl in der Kälte (AUWERS, JACOB). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Benzol, mässig in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Tetraäthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl in der Wärme (AUWERS, JACOB). — Oel. Kp: gegen 300°.

Dipropylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_8H_8O_8(C_3H_7)_2$. *B.* Aus der Säure, Propylalkohol und HCl in der Kälte (AUWERS, JACOB). — Mikroskopische Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 129°.

Anhydrid $C_8H_6O_6$. *B.* Beim Aufkochen von 1 Thl. α- oder β-Butantetracarbonsäure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (AUWERS, JACOB, *B.* **27**, 1124). — Kleine, diamantglänzende Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). — Schmelzp.: 248° (unter Zersetzung). Unlöslich.

6) ****β-Methyl-αβ-Dicarboxylglutarsäure, 3-Methyl-2,3-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $(CO_2H)_2CH.C(CH_3)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 860*). ***Tetraäthylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 860*). *B.* Aus Citraconsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1010). — Kp_{12}: 200—201°. D^{25}_{25}: 1,1055.

S. 860, Z. 17, 12, 9 und 5 v. u. statt: „Michaëlis" lies: „Michael".

8) ***α-Methyl-αβ-Dicarboxylglutarsäure, 2-Methyl-2,3-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $(CO_2H)_2C(CH_3).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Tetraäthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Methylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1009; AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2890). — Kp_{12}: 201°. D^{26}_{26}: 1,1153.

4. *Säuren $C_9H_{12}O_8$ (*S. 860—861*).

2) ****Pentan-Tetracarbonsäure(1,3,3,5), 4,4-Dimethylsäure-Heptandisäure*** $(CO_2H.CH_2.CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 861*). *B.* Der Teträthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und β-Jodpropionsäureester (HEINKE, PERKIN, *Soc.* **69**, 1509). — Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl-Gas als ein Krystallpulver gefällt. Schmilzt gegen 185° bis 187° (unter CO_2-Verlust).

***Teträthylester** $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. Kp_{30}: 230—235° (H., P.).

3) ****αα'-Dimethyl-αα'-Dicarboxylglutarsäure, 2,4-Dimethyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $CH_2[C(CH_3)(CO_2H)_2]_2$ (*S. 861*). ***Teträthylester** $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 861*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

4) **α-Aethyl-αα'-Dicarboxylglutarsäure, 2,4,4-Trimethylsäure-Hexansäure(1)** $CH_3.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 861*). *Teträthylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 861*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

5) **α-Methyl-αα'-Dicarboxyladipinsäure, 2-Methyl-2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure** $(CO_2H)_2C(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht aus Trimethylendicarbonsäureester mit Methylmalonsäureester und Natriumäthylat (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 114). — Bei der Destillation der freien Säure im Vacuum entsteht α-Methyladipinsäure.

Teträthylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Kp_{40}: 240° (B., P.).

6) **ββ-Dimethyl-αα'-Dicarboxylglutarsäure, 3,3-Dimethyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure** $(CH_3)_2C[CH(CO_2H)_2]_2$. Tetraäthylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Aceton und Malonsäureester bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink in geringer Menge neben viel Isopropylenmalonsäurediäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 205). — *Darst.* Durch Einwirkung molekularer Mengen von Natriummalonsäureester auf Isopropylenmalonsäureester (L.). — Kp_{14}: 218°.

7) **α-Aethyl-αβ-Dicarboxylglutarsäure, 3,3,4-Dimethylsäure-Hexansäure(6)** $(CO_2H)_2C(C_2H_5).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Tetraäthylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Aethylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat. — Kp_{11}: 203—204°. D^{23}_{23}: 1,1042 (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1009).

5. *Säuren $C_{10}H_{14}O_8$ (*S. 861*).

4) **αα-Diglutarsäure, γγ'-Dicarboxylkorksäure, 4,5-Dimethylsäure-Oktandisäure** $\begin{matrix} CO_2H.CH.CH_2.CH_2.CO_2H \\ | \\ CO_2H.CH.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2 g Tetrahydroxydioxy-ββ'-Dipyridyl (s. Spl. zu Bd. I, S. 1407) mit 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas weissem Phosphor (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* **65**, 830; SELL, JACKSON, *Soc.* **75**, 515). — Prismen. Schmelzp.: 215—218° (rasch erhitzt, unter Anhydridbildung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $Ag_4.C_{10}H_{10}O_8$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(CH_3)_2$. Schmelzp.: 133° (SELL, JACKSON).

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_7$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 200° (SELL, EASTERFIELD). — Pulver. Schmelzp.: 130—135°.

5) **Isobutylidenbismalonsäure, 3-Methoäthyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure** $(CH_3)_2CH.CH[CH(CO_2H)_2]_2$. Teträthylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2589). — Flüssig. Kp_{12}: 198°.

6) **αα'-Dimethyl-αα'-Dicarboxyladipinsäure, 2,5-Dimethyl-2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure** $(CO_2H)_2C(CH_3).CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht bei 55-stdg. Kochen von Natrium-Methylmalonsäureester mit Aethylenbromid, gelöst in Toluol (KITZING, *B.* **27**, 1578; MARBURG, *A.* **294**, 103); ferner aus 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure-Teträthylester, Natriumäthylat und CH_3J (LEAN, *Soc.* **65**, 1004). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: gegen 200° (rasch erhitzt); bald oberhalb 170° (langsam erhitzt). Unlöslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. Liefert beim Erhitzen auf 180° zwei Dimethyladipinsäuren (S. 305). — $Ag_4.C_{10}H_{10}O_8$. Niederschlag (L.).

Teträthylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. Grosse Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Stark glänzende Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53,5° (KITZING). Schmelzp.: 54°. Kp_8: 195—200° (MARBURG). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

7) **α-Isopropyl-αβ-Dicarboxylglutarsäure, 2-Methyl-3,3,4-Trimethylsäure-Hexansäure(6)** $(CH_3)_2CH.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Teträthylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Isopropylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1010). — Kp_{12}: 204—205°. D^{27}_{27}: 1,0964.

6. *Säuren $C_{11}H_{16}O_8$ (*S. 862*).

3) ***Dimethylpentantetracarbonsäure, αα'-Dimethyl-αα'-Dicarboxylpimelinsäure, 2,6-Dimethyl-2,6-Dimethylsäure-Heptandisäure** $(CO_2H)_2C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 862*). Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 210—211° (unter Zersetzung) (NOYES, *Am.* **20**, 793).

*Teträthylester $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 862*). *B.* Aus Trimethylenbromid und Methylmalonsäureester (BISCHOFF, *B.* **28**, 2828). — Oel. Kp_{20}: 220—230°.

4) ***αα'-Dicarboxylazelaïnsäure, 2,8-Dimethylsäure-Nonandisäure*** $(CO_2H)_2CH.C_5H_{10}.CH(CO_2H)_2$. Teträthylester $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1,5-Dibrompentan und Natrium-Malonsäureester (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 104). — Dickes Oel. Kp_{50}: 270—275°. Die freie Säure zerfällt bei 200° in CO_2 und Azelaïnsäure.

5) ***ββ'-Dicarboxylazelaïnsäure, 3,7-Dimethylsäure-Nonandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des 3,7-Dicyan-3,7-Dimethylsäure-Nonandisäure-Aethylesters mit verdünnter Salzsäure (BARTHE, *Bl.* [3] **21**, 176). — Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Essigsäure. — $Ba_2.C_{11}H_{12}O_8$. Löslich in Wasser.

6) ***α-Aethyl-αα'-Dicarboxylpimelinsäure, 2,6,6-Trimethylsäure-Oktansäure(1)*** $(CO_2H)_2C(C_2H_5).C_3H_6.CH(CO_2H)_2$. Teträthylester $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1,3-Dibrompropan oder 1,3-Chlorbrompropan, Natriumäthylat und Aethylmalonsäureester und Behandeln des Productes mit Natriumäthylat und Malonsäureester (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 989). — Oel. Kp_{75}: 275°. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Aethylpimelinsäure.

7) ***Isoamylidendimalonsäure*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH[CH(CO_2H)_2]_2$. Teträthylester $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Isoamylidenmalonsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1012). Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2590). — Flüssig. Kp_{15}: 204° (K.). Kp_{12}: 208—209° (R., C.). D^{27}_{27}: 1,0645.

7. *Säuren $C_{12}H_{18}O_8$ (*S. 862*).

2) ***αα'-Dicarboxylsebacinsäure, 2,9-Dimethylsäure-Dekandisäure*** $(CO_2H)_2CH.(CH_2)_6.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht neben etwas Heptamethylencarbonsäureester bei kurzem Kochen einer Lösung von 3,9 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol mit 26 g Malonsäureester und 1,6 g 1,6-Dibromhexan (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 599). — Zerfällt bei 200° in CO_2 und Sebacinsäure.

Teträthylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Kp_{40}: 277—280° (HAWORTH, PERKIN). Beim Behandeln der Natriumverbindung des Esters mit Jod entsteht Sebacinsäureester.

3) ***αα'-Diäthyl-αα'-Dicarboxyladipinsäure, 3,3,6,6-Tetramethylsäure-Oktan*** $(CO_2H)_2C(C_2H_5).CH_2.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht aus 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure-Teträthylester, Natriumäthylat und C_2H_5J (LEAN, *Soc.* **65**, 1007). Man verseift den Ester durch die theoretische Menge Baryt. — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 207—209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und zwei isomere Diäthyladipinsäuren (S. 312). — $Ca_2.C_{12}H_{14}O_8 + 5(?)H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_4.\bar{A}$.

Teträthylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 93—94° (LEAN). Leicht löslich in Benzol.

8. *Säuren $C_{13}H_{20}O_8$ (*S. 862*).

3) ***Oenanthylidendimalonsäure*** $C_6H_{13}.CH[CH(CO_2H)_2]_2$. Teträthylester $C_{21}H_{36}O_8 = C_{13}H_{16}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Oenanthol bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2590). — Flüssig. Kp_{16}: 195°. Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure eine bei 215° schmelzende, krystallisirte Verbindung, die in Wasser mit saurer Reaction löslich ist.

11. αα'-Dicetyl-αα'-Dicarboxyladipinsäure, 17,17,20,20-Tetramethylsäure-Hexatriakontan

$C_{40}H_{74}O_8 = (CO_2H)_2C(C_{16}H_{33}).C_2H_4.C(C_{16}H_{33})(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Teträthylester (LEAN, *Soc.* **65**, 1014). — Amorph. Seifenartig. Schmelzp.: 80—90°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn. 100 g Methylalkohol lösen bei 19° 1,9 g und bei 23° 4,2 g. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und zwei isomere Cetyladipinsäuren (S. 316). — $Ca.C_{40}H_{72}O_8$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. — $Ag_2.C_{40}H_{72}O_8$. Niederschlag.

Teträthylester $C_{48}H_{90}O_8 = C_{40}H_{70}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure-Teträthylester, Natriumäthylat und Cetyljodid (LEAN, *Soc.* **65**, 1014). — Täfelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 69,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

E. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$ (*S. 863—867*).

1. *Dicarbintetracarbonsäure, Dimethylsäure-Butendisäure $C_6H_4O_8 + 1^1/_2H_2O = (CO_2H)_2C:C(CO_2H)_2 + 1^1/_2H_2O$ (*S. 863*). *B.*: s. u. die Ester. — Prismen (aus Wasser). Krystallisirt aus absolutem Aether in wasserfreien, kleinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und in heissem Aether. Zerfällt langsam erhitzt in CO_2 und Fumarsäure; bei raschem Erhitzen wird Pyrocinchonsäure (S. 328) gebildet (Bischoff, Siemaszko, *B.* **29**, 1290). — $K_4.C_6O_8 + 2H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $Zn_2.C_6O_8 + 4^1/_2H_2O$.

Tetramethylester $C_{10}H_{12}O_8 = C_6O_8(CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von 26 g Acetylentetracarbonsäuretetramethylester (S. 439) mit 16 g Brom auf 190° (Bischoff, *B.* **29**, 1283). Aus Natrium-Acetylentetracarbonsäuremethylester und Jod (B.). Entsteht in kleiner Menge aus Malonsäuredimethylester, 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und Jod (B.). Aus Natriumacetylentetracarbonsäuretetramethylester und Brommalonsäuredimethylester (B., *B.* **29**, 1747). — Lange, dicke Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 121°. Giebt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid der Acetylentetracarbonsäure.

***Teträthylester** $C_{14}H_{20}O_8 = C_6O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 863*). *B.* Beim Kochen von 16 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol und 25 g 2-Bromisobernsteinsäurediäthylester (Ruhemann, *B.* **26**, 2357). Aus Natriummalonester durch Einwirkung von Diäthylsulfondijodmethan (Bischoff, Schrötter, *B.* **30**, 488). Durch 20-stdg. Kochen von (10 g) Brommalonester mit 30 g trockenem K_2CO_3 in Benzol (Blank, Samson, *B.* **32**, 860). Durch Zutropfen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung von Dibrommalonsäureester (in geringer Menge) (Curtiss, *Am.* **19**, 699). — Schmelzp.: 58°.

2. *Säuren $C_7H_6O_8$ (*S. 863*).

1) ****Dicarboxylglutaconsäure, Methenylbismalonsäure, 2,4-Dimethylsäure-Penten(2)-Disäure*** $(CO_2H)_2CH.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 863*). *B.* Das Natriumsalz des Teträthylesters entsteht durch Zusammenmischen von alkoholischem Natriummalonsäureester und Aethoxymethylenmalonsäureester (Claisen, Haase, *A.* **297**, 86), auch aus Malonsäureester (+ Natriumäthylat), gelöst in Alkohol und Trichloressigsäureester (Ruhemann, *B.* **29**, 1017).

***Teträthylester** $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 863*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 962. Scheidet bei sehr langem Aufbewahren oder bei Behandlung mit Piperidin geringe Mengen monokliner, in Aether sehr wenig löslicher Kryställchen ab, die bei 101—102° schmelzen, mit $FeCl_3$ keine Färbung geben. Sie stellen wahrscheinlich die wirkliche Ester-(Keto-)Form $(C_2H_5O_2C)_2C:CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$ dar, da sie von Natriumäthylat in ein Oel übergeführt werden, das sich mit ätherischem $FeCl_3$ sofort dunkelblau färbt, mit Kupferacetat eine gelb grünliche, in Aether lösliche Fällung giebt und mithin vermuthlich die Enolform $(C_2H_5O_2C)_2C:CH.C[:C(OH).OC_2H_5].CO_2C_2H_5$ ist (Guthzeit, *B.* **31**, 2757). Durch Einwirkung von Hydrazin entsteht Malonsäureester und Pyrazolon(5)-Carbonsäureester(4) (Hptw. Bd. IV, S. 536) (Ruhemann, *B.* **27**, 1659), durch Einwirkung von Hydroxylamin Isoxazoloncarbonsäureester (S. 289) (R., *B.* **30**, 1085, 2031). Bei 10—15-stdg. Kochen mit Barytwasser oder wässeriger Kalilauge entstehen Malonsäure, Glutaconsäure, Ameisensäure und β-Oxyglutarsäure. Bei längerem Stehen mit Kalilauge in der Kälte bilden sich Glutaconsäure und Oxyglutarsäure, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Malonsäure und Glutaconsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen Glutaconsäure, Oxyglutarsäure und Butyrolactoncarbonsäure(?) (Guthzeit, Bolam, *J. pr.* [2] **54**, 371). Beim Verseifen mit Salzsäure entstehen Glutaconsäure, β-Oxyglutarsäure, α-Oxyglutarsäure und Butyrolactoncarbonsäure; bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entstehen Glutaconsäure und Chlorglutaconsäure. Vereinigt sich mit aliphatischen Basen zu Salzen; durch Einwirkung von aliphatischen oder fett-aromatischen Basen im Ueberschuss erfolgt Spaltung in Malonsäureester und Alkylaminoäthylendicarbonsäureester (Ruhemann, Hemmy, *B.* **30**, 2022). Vereinigt sich mit Anilin in eisgekühlter ätherischer Lösung zu β-Anilinodicarboxylglutarsäureäthylester (Guthzeit, *B.* **30**, 1757). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht β-Anilinoäthylen-α-Dicarbonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 441) und Malonsäureanilid. Beim Erhitzen mit Formamid auf 100° entsteht Dioxydinicotinsäurediäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 174). Wirkt auf Amidine unter Bildung von Derivaten des Pyrimidons ein: $R.C{<}^{NH}_{NH_2} + CH{<}^{C(CO_2.C_2H_5)_2}_{CH(CO_2.C_2H_5)_2} = R.C{<}^{N\ \ CO}_{NH.CH}{>}C.CO_2.C_2H_5 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_6O$ (Ruhemann, *B.* **30**, 821). — Neutrales Cu-Salz $(C_{15}H_{21}O_8)_2Cu$. (Vgl. auch Claisen, *A.* **297**, 88.) *B.* Beim Zufügen

der berechneten Menge ca. 5%iger Cu-Acetatlösung zur 15%igen alkoholischen Lösung des Esters (W. WISLICENUS, *B.* **31**, 140). Gelbgrüne Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 175—176° (W.); 177° (C., H.); die grünlichbraune alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt. — Basisches Cu-Salz $C_{15}H_{21}O_8.Cu.OH$. *B.* Beim Fällen der wässerigen Lösung des Na-Dicarboxyglutaconsäureesters mit überschüssiger Cu-Acetatlösung (W.). Kleine, blaugrüne Prismen aus viel Methylalkohol. Schmelzp.: 193—195°. Die grüne alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, die bald missfarben wird. — Diäthylaminsalz $C_{15}H_{22}O_8.NH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von Dicarboxyglutaconsäureester mit Diäthylamin (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2025). Gelbe Nadeln aus Alkohol, zersetzt sich gegen 130°; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt.

* **Aethoxylcumalindicarbonsäurediäthylester**, {**6-Aethoxyl-α-Pyron-3,5-Dicarbonsäurediäthylester**} $C_{13}H_{16}O_7$ =

$$\begin{array}{ll} C_2H_5OCO.C & COC_2H_5 \\ CH & \rangle O \\ C_2H_5OCO.C & —CO \end{array}$$

(*S. 864*). Beim Einleiten von NH_3 in die kalte Lösung in Benzol entsteht Iminodicarboxylglutaconsäurediäthylester $C_{11}H_{13}O_6N$ (GUTHZEIT, *B.* **26**, 2796). Mit verdünnter wässeriger Aethylaminlösung (GUTHZEIT, *A.* **285**, 35) entsteht erst N-Aethyl-α-Keto-α′-Aethoxy-$\Delta^{3,5}$-Dihydropyridin-β′-Carboxäthyl-β-Carbonsäure $C_{13}H_{17}O_6N$, dann N-Aethyl-α-Keto α′-Aethylamino-$\Delta^{3,5}$-Dihydropyridin-ββ′-Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_5N_2$. Bei 8-tägigem Stehen mit benzolischer Aethylaminlösung entstehen Dicarboxäthylglutaconsäureäthylimid $C_{13}H_{17}O_6N$ und dann Diäthylmalonamid. Mit verdünnter wässeriger Diäthylaminlösung entsteht neben wenig Isaconitsäureester eine Verbindung $C_{16}H_{27}O_5N$. Mit einer ätherischen Lösung von Diäthylamin entsteht die Verbindung $C_{17}H_{27}O_7N$. Anilin erzeugt Dicarboxylglutaconsäureanil und Dicarboxylglutaconsäureesteranilid, und dann β-Anilinoäthylen-α-Dicarbonsäureesteranilid und Malonanilid. Vgl. über diese Verbindungen Spl. zu Bd. IV, S. 175.

3) * ***Γcis-1,2-trans-1,3-Trimethylentetracarbonsäure*** $C_7H_6O_8 + 2H_2O$ =

$$\begin{array}{ccc} CO_2H & H & CO_2H \\ & C \quad C & \\ CO_2H & C & H \\ & CO_2H & \end{array}$$

$+ 2H_2O$ (*S. 864*). *B.* Der Tetramethylester entsteht neben Aethantetracarbonsäureester aus Brommaleïnsäuredimethylester und Natriummalonsäuredimethylester (BUCHNER, WITTER, *A.* **284**, 223). Der Tetramethylester entsteht neben Aethantetracarbonsäuremethylester und cis-1,2,3-trans-1-Trimethylentetracarbonsäureester aus Dibrombernsteinsäuredimethylester, Malonsäuredimethylester und Natriumalkoholat (B., W.).

* **Tetramethylester** $C_{11}H_{14}O_8 = C_7H_2O_8(CH_3)_4$ (*S. 865*). Prismen (aus Aether).

5) ***Propylentetracarbonsäure***, ***2,3-Dimethylsäure-Penten(2)-Disäure*** $(CO_2H)_2C{:}C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Teträthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus dem Bromirungsproduct des entsprechenden Propantetracarbonsäureesters (S. 440, Nr. **2**, 3) durch Destillation (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1009). — Kp_{12}: 198—199°.

3. * Säuren $C_8H_8O_8$ (*S. 865—866*).

1) * ***Diglykolylmaleïnsäure*** (*S. 865*) *ist zu streichen;* vgl. RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 955.

2) * ***Tetramethylentetracarbonsäure(1,1,2,2)*** $C_8H_8O_8 + 2H_2O$ = $\begin{array}{l} CH_2.C(CO_2H)_2 \\ CH_2.C(CO_2H)_2 \end{array}$ $+ 2H_2O$ (*S. 865*). *B.* Der Teträthylester entsteht, wenn man 35 g Aethylendimalonsäureteträthylester (S. 440) in 100 g absolutem Aether löst, die Lösung von 5 g Natrium in möglichst wenig Alkohol (und etwas Aether) hinzufügt und nach 5 Minuten 18 g Brom hinzutröpfelt (PERKIN, {*Soc.* **51**, 21}; **65**, 580). Man lässt 1 Stunde lang stehen, giebt dann Wasser hinzu, verdunstet die abgehobene ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit 3 Mol.-Gew. conc. Aetzbarytlösung. — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 198—203°. — $Ag_4.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

4) * ***α-Trimethylen-Tricarbonsäure(1,2,3)-Essigsäure(1)***

$$\begin{array}{l} CO_2H.CH \\ CO_2H.CH \end{array} \rangle C \langle \begin{array}{l} CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{array}$$

(*S. 866*). * **Tetramethylester** $C_{12}H_{16}O_8 = C_8H_4O_8(CH_3)_4$ (*S. 866*). *Darst.* Man erhitzt 20 g Pyrazolintricarbonessigsäure-α-(oder β-)-Tetramethylester (Hptw. Bd. IV, S. 495) 3 Stunden lang bei 40 mm Druck auf 160—190° und fractionirt darauf

im Vacuum (Buchner, Witter, *B.* **27**, 875). — Kp_{40}: 210—215°. Beim Kochen mit Soda entsteht eine Säure $C_7H_{10}O_7$ (S. 429).

5) ***Methyldicarboxylglutaconsäure, 2,4,4-Trimethylsäure-Penten(2)-Säure(1)*** $CH_3.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2$. Teträthylester $C_{16}H_{24}O_8 = C_8H_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus festem Natrium-Dicarboxylglutaconsäure-Diäthylester und viel CH_3J bei 170—180° (Conrad, Guthzeit, *A.* **222**, 259; Ruhemann, *Soc.* **63**, 877). — Dickflüssig. Kp_{16}: 210°. D^{12}: 1,1238. Wird von conc. Ammoniak in Methylmalonamid $CH_3.CH(CO.NH_2)_2$ und Aminoäthylendicarbonsäureester $NH_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$, durch Kochen mit Kalilauge von 50% in CO_2, Alkohol und Methylglutaconsäure (S. 328) zerlegt. Phenylhydrazin spaltet in Gegenwart von etwas Wasser in Methylmalonsäureester und 1-Phenyl-5-Pyrazoloncarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 536—537).

4. * Säuren $C_9H_{10}O_8$ (*S. 866*).

1) ****Aethyldicarboxylglutaconsäure, 2,4,4-Trimethylsäure-Hexen(2)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 866*). *Teträthylester $C_{17}H_{26}O_8 = C_9H_6O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 866*). Kp_{11}: 203—204°. D^{12}: 1,1123 (Ruhemann, *Soc.* **63**, 881). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311. — Kaltes conc. Ammoniak spaltet in Aethylmalonsäureamid und Aminoäthylendicarbonsäureester.

2) ***Cyclopentan-Tetracarbonsäure(1,1,3,3)*** $\begin{matrix}CH_2.C(CO_2H)_2\\ \vdots\\ CH_2.C(CO_2H)_2\end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht bei der Einwirkung von CH_2J_2 auf die Dinatriumverbindung des Butan-Tetracarbonesters(1,1,4,4) (Pospischill, *B.* **31**, 1951). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. Schmilzt bei 186—188° unter Entwickelung von CO_2. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung und Erhitzen des Rückstandes mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der cis-Cyclopentandicarbonsäure(1,3) (S. 334).

5. * Säuren $C_{10}H_{12}O_8$ (*S. 866*).

2) ***Dimolekulare Glutaconsäure*** $C_{10}H_{12}O_8$. *B.* Der Aethylester, ein zähflüssiges Oel vom Kp_{22}: 224°, entsteht beim Kochen von Glutaconsäureester mit Ameisensäureester (v. Pechmann, *B.* **32**, 2301). — Prismen. Schmelzp.: 207° unter Zersetzung.

F. * Säuren $C_nH_{2n-10}O_8$ (*S. 867*).

1. Allentetracarbonsäure, Dimethylsäure-Pentadiën(2,3)-Disäure $C_7H_4O_8 = (CO_2H)_2C:C:C(CO_2H)_2$.

Teträthylester $C_{15}H_{20}O_8 = C_7H_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Destilliren im Vacuum von Aethoxypropylentetracarbonsäureäthylester $(CO_2.C_2H_5)_2C:CH.C(O.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ (S. 447) (Zelinsky, Doroschewsky, *B.* **27**, 3375). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 93—95°. Fast unlöslich in kaltem Aether, leicht löslich in $CHCl_3$, CCl_4, heissem Alkohol und siedendem CS_2. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelblau gefärbt. Nimmt beim Stehen über Wasser $2H_2O$ auf.

2. 4,5-Diketopentamethylentricarbonsäure(1,2,3), Cyclopentandion(4,5)-Tricarbonsäure(1,2,3) $C_8H_6O_8 = \begin{matrix}CO.CH(CO_2H)\\ \vdots\\ CO.CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!CH(CO_2H)$.

Triäthylester $C_{14}H_{18}O_8 = C_8H_3O_8(C_2H_5)_3$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Oxalester und Isoallylentetracarbonsäureester (S. 440) und 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat (trocken) (ätherische Suspension) unter Abspaltung von Kohlensäureester (Wislicenus, Schwanhäuser, *A.* **297**, 105). Durch Condensation von Oxalester und Tricarballylsäureester mittels 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (W., S.). — Glänzende, farblose Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 122—123°; verkohlt beim Erhitzen, lässt sich auch bei 10—15 mm Druck nicht destilliren. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Soda, Ammoniak und Natriumacetat, ausserordentlich beständig gegen Alkali; die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelroth. — $Na_2.C_{14}H_{16}O_8 + 3^1/_2H_2O$. Farblose Kryställchen aus heissem Wasser. — $Ba.C_{14}H_{16}O_8 + 1^1/_2H_2O$. Weisser Niederschlag.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_8$.

1) ***αα'-Diacetyl-ββ'-Diketoadipinsäure, 3,6-Dimethylsäure-Oktantetron(2,4,5,7)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CO.CO.CH(CO_2H).CO.CH_3$.

Symmetrischer $\alpha\alpha$-Diacetyl-$\beta\beta$-Diimidoadipinsäurediäthylester $C_{14}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5O_2C.CH(COCH_3).C(:NH).C(:NH).CH(COCH_3).CO_2C_2H_5$. *B.* Durch Zufügen von Acetessigester zur alkoholischen Lösung von α-Acetyl-β-Cyan-β-Imidopropionsäureester bei Gegenwart von etwas Na-Aethylat. Durch Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Acetessigesterlösung (TRAUBE, *B.* **31**, 2942). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol, sehr wenig in Wasser und Ligroïn; löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe und geht hierbei in Diimidomethylacetyl-Cyclopentendicarbonsäuremonoäthylester (S. 434) über.

2) ***Hydropyromellithsäure*** $C_6H_6(CO_2H)_4 + 2H_2O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2068.*

G. Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure $C_{12}H_{12}O_8$ =

$CH_3.CO.CH.CO.CH.CO_2H$
$CO_2H.CH.CO.CH.CO.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2071.*

XVI. *Säuren mit neun Atomen Sauerstoff (*S. 867—870*).

A. *Säuren $C_nH_{2n}O_9$ (*S. 867*).

I. *Oktanheptol(2,3,4,5,6,7,8)-Säuren $C_8H_{16}O_9 = CH_2(OH).[CH(OH)]_6.CO_2H$.

4) ***Galaoktonsäure.*** *B.* Man versetzt die auf 100° abgekühlte Lösung von 10 g α-Galaheptose in 10 ccm Wasser mit 2 ccm wasserfreier Blausäure und einem Tropfen Ammoniak und erwärmt das nach 24 Stunden ausgeschiedene, mit wenig eiskaltem Wasser verriebene und abgesogene Cyanhydrin (10 g) 12 Stunden mit 5 Thln Wasser auf 55° (FISCHER, *A.* **288**, 148). Man kocht das entstandene Amid mit 14 g krystallisirtem $Ba(OH)_2$ und 100 ccm Wasser. — Zerfällt beim Eindampfen der wässerigen Lösung in H_2O und Galaoktonsäurelacton (s. u.). — $Ba(C_8H_{15}O_9)_2$ (über Schwefelsäure im Vacuum). Sehr feine Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

Anhydrid, Galaoktonsäurelacton $C_8H_{14}O_8$. *B.* Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Galaoktonsäure (FISCHER, *A.* **288**, 148). — Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 220—223°. Löslich bei 20° in ca. 20 Thln. Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol, recht leicht in heissem Wasser. Für die wässerige Lösung ist, bei c = 4,62 und t = 20°, $[\alpha]_D$: + 64°. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Galaoktose.

B. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_9$ (*S. 868*).

I. *Leukonsäure $C_5H_8O_9$ (*S. 868*). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* **24** I, 165.

3. *Carboxylgalactonsäure, Galaheptanpentoldisäure $C_7H_{12}O_9 = CO_2H.(CH.OH)_5.CO_2H$ (*S. 869*).

a) **α-*Säure*** (*S. 869*). Für die wässerige Lösung ist, bei c = 6,87 und t = 20°, $[\alpha]_D$: + 15,1° (FISCHER, *A.* **288**, 155).

b) ***β-Säure.*** *B.* Bei der Oxydation von β-Galaheptonsäure (S. 435) mit HNO_3 (FISCHER, *A.* **288**, 155). Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_{10}O_9 + 2H_2O$. Krystallpulver.

(Zwischen C. und D.) Säuren $C_nH_{2n-8}O_9$.

I. Oxypropylentetracarbonsäure, 2,4-Dimethylsäure-Penten(2)-ol(4)-Disäure $C_7H_6O_9 = (CO_2H)_2C:CH.C(OH)(CO_2H)_2$.

Aethoxypropylentetracarbonsäuretetraäthylester $C_{17}H_{26}O_9 = (CO_2C_2H_5)_2C:CH.C(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 1—1½-stdg. Erwärmen auf 100° von Dinatriummalonsäureester, gelöst in Alkohol, mit CCl_4 (ZELINSKY, DOROSCHEWSKY, *B.* **27**, 3374). — Oel. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Alkohol und Allentetracarbonsäureteträthylester (S. 446). — $Na.C_{17}H_{25}O_9$. Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether.

2. α-Acetobutantetracarbonsäure, 3,4,5-Trimethylsäure-Heptanon(6)-Säure(1) $C_{10}H_{12}O_9 = CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Teträthylester $C_{18}H_{28}O_9 = C_{10}H_8O_9(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Natriumacetessigester und dem Aethylester der Aconitsäure (S. 414) (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 729). — Hellgelbes Oel, mit grüner Fluorescenz. Kp_{10}: 222—223°. D^{26}_{26}: 1,1462.

D. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_9$ (*S. 869*).

1. *Aconitoxalsäure *ist hier zu streichen; ihr *Triäthylester ist der Lactontriäthylester der Oxalcitronensäure; vgl. S. 449 Z. 1 v. o.*

1a. α-Carboxyl-α'-Acetyl-ββ'-Diketoadipinsäure, 2,5-Dimethylsäure-Heptantrion(3,4,6)-Säure(1) $C_9H_8O_9 = (CO_2H)_2CH.CO.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$.

α-Carboxäthyl-α'-Acetyl-ββ'-Diimido-Adipinsäurediäthylester $C_{15}H_{22}O_7N_2 = (C_2H_5O_2C)_2CH.C(:NH).C(:NH).CH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$. *B.* Aus α-Acetyl-β-Cyan-β-Imidopropionsäureäthylester (Spl. zu Bd. I, S. 1226) und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, *B.* 31, 2943). — Derbe Krystalle aus verd. Alkohol. Schmelzp.: 93°.

E. Säuren $C_nH_{2n-12}O_9$.

1. Cyclopenten(1)-on(3)-Tetracarbonsäure(1,4,5,5) $C_9H_6O_9$ = $(CO_2H)_2C.CH.CO_2H$ | >CO ; $CO_2H.C:CH$.

Teträthylester $C_{17}H_{22}O_9 = C_9H_2O_9(C_2H_5)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Butylenpentacarbonsäurepentaäthylester (S. 450, Nr. 2, 1) bei 120° (BECKH, *B.* 31, 49). — Dickflüssiger, dunkelgelber Syrup von sauren Eigenschaften; selbst bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirbar; addirt Brom; giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine intensiv bordeauxrothe Färbung.

2. Cyclohexen(1)-on(3)-Tetracarbonsäure(1,4,6,6) $C_{10}H_8O_9$ = $(CO_2H)_2C.CH_2.CH.CO_2H$; $CO_2H.C:CH.CO$.

Teträthylester $C_{18}H_{24}O_9 = C_{10}H_4O_9(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Amylenpentacarbonsäurepentaäthylester (S. 450) und Natriumäthylat bei 120° (BECKH, *B.* 31, 51). — Dickflüssiger, gelber Syrup von sauren Eigenschaften; wird in alkoholischer Lösung von $FeCl_3$ tief indigoblau gefärbt.

XVII. *Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff (*S. 870—871*).

3. *Säuren $C_8H_8O_{10}$ (*S. 870*).

1) ****Propargylpentacarbonsäure, αββ-Tricarboxylglutarsäure, 2,3,3-Trimethylsäure-Pentandisäure*** $CO_2H.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H)_2$. Pentamethylester $C_{13}H_{18}O_{10} = C_8H_3O_{10}(CH_3)_5$. *B.* Beim Eintragen unter Erwärmen von 54 g Brommalonsäuredimethylester in das Gemisch aus 5,1 g Natrium, gelöst in 50 g Holzgeist, und 52 g Aethenyltricarbonsäuretrimethylester (BISCHOFF, *B.* 29, 1742). — Tafeln (aus Benzol + absolutem Aether). Schmelzp.: 87—88°. Kp_{10}: 210—215°. Liefert beim Verseifen mit Salzsäure Tricarballylsäure (S. 404).

*Pentaäthylester $C_{18}H_{28}O_{10} = C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$ (*S. 870*). *B.* Analog dem Pentamethylester (BISCHOFF, *B.* 29, 1744). Aus Oxalisoallylentetracarbonsäureester (S. 452) beim Destilliren unter Abspaltung von CO (WISLICENUS, SCHWANHÄUSER, *A.* 297, 104). — Kp_{12}: 234°.

2) ****Propanpentacarbonsäure, 2,3,4-Trimethylsäure-Pentandisäure*** $(CO_2H)_2CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (*S. 870*). *Pentaäthylester $C_{18}H_{28}O_{10} = C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$ (*S. 870*). *B.* Aus Aethylentricarbonsäureester (S. 414) und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1012). — Kp_{10}: 223—225°. D^{27}_{27}: 1,1418.

3) ***Oxalcitronensäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexanon(2)-ol(4)-Disäure*** $CO_2H.CO.CH(CO_2H).C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Lactontriäthylester $C_{14}H_{18}O_9$ = $\begin{matrix} & CO.CO.O & \\ C_2H_5.CO_2.CH & & C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Stehen von 37 g Oxalessigsäurediäthylester mit einer Lösung von (20 g) Kaliumacetat in 20 ccm Wasser (CLAISEN, HORI, *B.* **24**, 124). — Die Natriumverbindung entsteht durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 2 Mol.-Gew. Oxalessigester (WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 349): $C_8H_{11}O_5Na + C_8H_{12}O_5 = C_{14}H_{17}O_9Na + C_2H_6O$. — Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Ammoniakoxalessigester beim Erwärmen mit Alkohol oder beim Schmelzen (W., B., *B.* **28**, 790; *A.* **295**, 351). Analog entstehen die Aminsalze (W., B.). — Oel. Kp_{30}: 210° (unter geringer Zersetzung). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelroth gefärbt. Alkoholisches Kali erzeugt Aconitsäure, Essigsäure und Oxalsäure. — $NH_4.C_{14}H_{17}O_9$. Schmelzp.: 129°. — $Na.C_{14}H_{17}O_9$. — $Ca(C_{14}H_{17}O_9)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser. — $Ba(C_{14}H_{17}O_9)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser. — Mit Ferrichlorid entsteht in Aether ein rothes Oel der Formel $FeCl_3.C_{14}H_{18}O_9$. Unlöslich in Benzol, CCl_4 und Petroleumäther, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol; dieses Oel giebt mit Wasser eine rothe feste Verbindung $Fe(C_{14}H_{17}O_9)_3$ — das Eisensalz des Lactontriäthylesters [rothe, rhombische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 163° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser] (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **73**, 348).

6. *Säuren $C_9H_{10}O_{10}$ (*S. 871*).

2) ***Butanpentacarbonsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ oder $(CO_2H.CH_2)_2C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$.

Pentaäthylester $C_{19}H_{30}O_{10} = C_9H_5O_{10}(C_2H_5)_5$. *B.* Aus Aconitsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1014). — Hellgelbes Oel. Kp_{12}: 232—233°. D^{21}_{21}: 1,0600.

6a. Säuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

I. Säuren $C_8H_6O_{10}$.

1) ***Dioxalbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexandiondisäure*** $\begin{matrix} CO_2H.CO.CH.CO_2H \\ CO_2H.CO.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Dinatriumsalz des Tetráthylesters entsteht beim Eintragen erst von 80 g Oxalester, nach einigen Stunden von 43 g Bernsteinsäureester in bei 200° getrocknetes Natriumäthylat (dargestellt aus 11,5 g Natrium) (WISLICENUS, BOECKLER, *A.* **285**, 17). Man lässt stehen, bis das Dinatriumsalz auskrystallisirt.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_{10} + 3H_2O = \begin{matrix} (CO_2.C_2H_5)CH.CO.CO_2H \\ CO_2H - CH.CO.CO_2.C_2H_5 + 3H_2O(?) \end{matrix}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. dioxalbernsteinsäurelactonestersaurem Natrium $Na_2.C_{12}H_{10}O_9$ (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge von 20% (WISLICENUS, BOECKLER, *A.* **285**, 31). Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. — Glänzende Rhomben (aus Wasser). Schmelzp.: 90—92°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Reducirt in Gegenwart von Natriumacetat $HgCl_2$-Lösung unter intensiver Blutrothfärbung. Beim Erhitzen auf 120° entsteht das Anhydrid $C_{12}H_{12}O_9$ (s. u.). — $Ba.C_{12}H_{12}O_{10} + H_2O$ (bei 105°). Krystallinisch.

Teträthylester $C_{16}H_{22}O_{10} = C_8H_2O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Siehe oben (W., B.). — Dickflüssig. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief braunroth gefärbt. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in CO und Aethantetracarbonsäureester. — $Na_2.C_{16}H_{20}O_{10}$. Hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Salz $Na.C_{14}H_{15}O_9$ und beim Kochen mit Alkohol das Salz $Na_2.C_{12}H_{10}O_9$. Reducirt $HgCl_2$-Lösung unter intensiver Rothfärbung.

Anhydrid, Dioxalbernsteinsäurelacton $C_8H_4O_9$ = $\begin{matrix} CO_2H.C \quad C.CO_2H \\ | \quad >O \\ CO_2H.CO.CH.CO \end{matrix}$ = $\begin{matrix} CO_2H.C:C.CO_2H \\ | \quad >O \\ CO_2H.C(OH):C.CO \end{matrix}$. — **Diäthylester, Dioxalbernsteinsäurelactonestersäure** $C_{12}H_{12}O_9$ = $\begin{matrix} (CO_2.C_2H_5)C \quad C.CO_2H \\ | \quad >O \\ (CO_2.C_2H_5)CO.CH.CO \end{matrix}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von

Dinatrium-Dioxalbernsteinsäureteträthylester $Na_2.C_{16}H_{20}O_{10}$ (s. S. 449) mit Alkohol (+ wenig Wasser), wie auch beim Stehen mit Wasser (WISLICENUS, BOECKLER, *A.* **285**, 27). Aus dem Salze $Na.C_{14}H_{15}O_9$ (s. u.) des Triäthylesters und 1 Mol.-Gew. Natronlauge (W., B.). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170—171° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief braunroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge in Oxalsäure und Bernsteinsäure. — $Na_2.C_{12}H_{10}O_9$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Liefert beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge das Salz $Na_2.C_{12}H_{12}O_{10}$ (s. den Diäthylester S. 449).

Triäthylester des Anhydrids $C_{14}H_{16}O_9 = C_8HO_9(C_2H_5)_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Neutralisiren der abgekühlten, wässerigen Lösung des Dinatriumdioxalbernsteinsäureteträthylesters (S. 449) mit verdünnter Schwefelsäure (WISLICENUS, BÖCKLER, *A.* **285**, 21). Man lässt einige Stunden stehen und zerlegt das ausgeschiedene Salz durch verdünnte Schwefelsäure. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn, löslich in verdünnten Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rothbraun gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Oxalsäure und Bernsteinsäure. Mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht das Dinatriumsalz $Na_2.C_{16}H_{20}O_{10}$ des Dioxalbernsteinsäureteträthylesters (S. 449). Vereinigt sich mit tertiären Aminen zu Salzen (W., BECKH, *A.* **295**, 362). — $NH_4.C_{14}H_{15}O_9$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 160° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Na.C_{14}H_{15}O_9$. Gelbe Krystallkrusten. Ziemlich schwer löslich in Wasser und in heissem Alkohol.

2) ***Oxalyldimalonsäure, 2,5-Dimethylsäure-Hexandion(3,4)-Disäure*** $(CO_2H)_2CH.CO.CO.CH(CO_2H)_2$.

Diimidooxalyl-Dimalonsäure $C_8H_8O_8N_2 = (HO_2C)_2CH.C(:NH).C(:NH).CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen der Na-Verbindung des Diimidooxalyldimalonsäureäthylesters (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. NaOH in verdünnter, wässeriger Lösung bis zum Umschlag der Farbe aus purpurroth in gelbroth, dann Ansäuern (W. TRAUBE, *B.* **31**, 193). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser tritt unter Gasentwickelung Zersetzung ein. Alkalien spalten beim Erwärmen NH_3 ab. Essigsaures Phenylhydrazin liefert braune Krystalle vom Schmelzp.: 210°.

Teträthylester der Diimidosäure $C_{16}H_{24}O_8N_2 = C_8H_4N_2O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Die Na-Verbindung dieses Esters entsteht beim Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung des Na-Malonsäurediäthylesters (T., *B.* **31**, 192). — **Na-Verbindung** $C_{16}H_{22}O_8N_2.Na_2$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Erleidet beim Erwärmen mit Wasser partielle Verseifung zu dem Na-Salz $C_{12}H_{14}O_8N_2.Na_2$ (stark glänzende, braune Nädelchen), welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in eine gelbliche Verbindung $C_{12}H_{12}O_6N_2$ übergeht, die auch aus dem rothen Na-Salz durch Zersetzung mittels alkoholischer Salzsäure erhältlich ist. Ein Homologes dieser letzteren Substanz, eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_6N_2$ (tiefgelbe Nadeln vom Schmelzp.: 150°) entsteht bei der Digestion des Na-Salzes $C_{16}H_{22}O_8N_2.Na_2$ mit CH_3J und Alkohol.

2. Säuren $C_9H_8O_{10}$ (Butylenpentacarbonsäuren).

1) ***3,4,4-Trimethylsäure-Hexen(2)-Disäure*** $CO_2H.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. **Pentaäthylester** $C_{19}H_{28}O_{10} = C_9H_3O_{10}(C_2H_5)_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Aethenyltricarbonsäureester in Gegenwart von Na-Aethylat (BECKH, *B.* **31**, 47). — Stark lichtbrechendes, zähflüssiges Oel. Kp_{13}: 229—231°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Na-Aethylat in Cyclopentenontetracarbonsäuretetraäthylester (S. 448) übergeführt.

2) ***2,3,4-Trimethylsäure-Hexen(4)-Disäure*** (?) $\begin{matrix}CO_2H.C:CH.CO_2H\\ \cdot\\ CO_2H.CH.CH(CO_2H)_2\end{matrix}$. **Pentaäthylester** $C_{19}H_{28}O_{10} = C_9H_3O_{10}(C_2H_5)_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester, vertheilt in Aether, mit einer ätherischen Lösung von Acetylendicarbonsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 21). — Oel. Destillirt auch im Vacuum nicht unzersetzt.

3. Amylenpentacarbonsäure, 3, 4, 4-Trimethylsäure-Hepten(2)-Disäure

$C_{10}H_{10}O_{10} = CO_2H.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. **Pentaäthylester** $C_{20}H_{30}O_{10} = C_{10}H_5O_{10}(C_2H_5)_5$. *B.* Aus Chlorfumarsäureester und Natriumcarboxylglutarsäureester in Gegenwart von Na-Aethylat (BECKH, *B.* **31**, 50). — Gelbliches schweres Oel. Kp_{15}: 240—250°.

4. Methylenbisacetondicarbonsäure, 4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure $C_{11}H_{12}O_{10} = CH_2[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$. Teträthylester $C_{19}H_{28}O_{10} = C_{11}H_8O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 15 g Formaldehydlösung von 40% (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 354). — Seideglänzende Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heissem Alkohol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methylcyclohexen(1)-on(3) (Hptw. Bd. III, S. 111).

5. Aethylidenbisacetondicarbonsäure, 5-Methyl-4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure $C_{12}H_{14}O_{10} = CH_3.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$. Tetrāthylester $C_{20}H_{30}O_{10} = C_{12}H_{10}O_{10}.(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von einigen Tropfen Diäthylamin in das Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 8,8 g Acetaldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 356). Man lässt 12 Stunden stehen. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Aether und heissem Alkohol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) (Hptw. Bd. I, S. 1012 Nr. 4, 1 u. Spl. dazu).

6. Isobutylidenbisacetondicarbonsäure, 5-Methoäthyl-4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure $C_{14}H_{18}O_{10} = (CH_3)_2CH.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$.
Tetrāthylester $C_{22}H_{34}O_{10} = C_{14}H_{14}O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 14,3 g reinem Isobutyraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 357). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heissem Alkohol.

7. Isovalerylidenbisacetondicarbonsäure, 5^2-Metho-5-Propyl-4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure $C_{15}H_{20}O_{10} = (CH_3)_2CH.CH_2.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$. Tetrāthylester $C_{23}H_{36}O_{10} = C_{15}H_{16}O_{10}.(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 17 g reinem Isovaleraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 358). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heissem Alkohol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methyl-5-Methopropylcyclohexen(1)-on(3) (Spl. zu Bd. I, S. 1014).

8. Oenanthylidenbisacetondicarbonsäure $C_{17}H_{24}O_{10} = C_6H_{13}.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$. Tetrāthylester $C_{25}H_{40}O_{10} = C_{17}H_{20}O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 23 g reinem Oenanthol (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 359). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn und Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3) (Spl. zu Bd. I, S. 1014)

6b. Säuren $C_{10}H_8O_{10}$.

1) ***Cyclohexandion(2,5)-Tetracarbonsäure(1,1,4,4)*** $\begin{matrix} CO.C(CO_2H)_2.CH_2 \\ CH_2.C(CO_2H)_2.CO \end{matrix}$.
Tetrāthylester $C_{18}H_{24}O_{10} = C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Natrium-Succinylbernsteinsäureester (S. 422) und Chlorameisensäureester (KISHNER, *Ж.* **25**, 129). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. $FeCl_3$ bewirkt keine Färbung. Durch Natriumäthylat wird Succinylbernsteinsäure regenerirt. Auch Phenylhydrazin bewirkt dieselbe Spaltung. Brom erzeugt den Ester $C_{10}H_2O_6(C_2H_5)_4$.

2) ***Cyclohexandion(2,5)-Tetracarbonsäure(1,3,4,6)*** *s. Hptw. Bd. II, S. 2094 u. Spl. dazu.*

XVIII. *Säuren mit elf Atomen Sauerstoff (*S. 871*).

3. $\alpha\alpha'$-Dicarboxylcitronensäure, 2,3,4-Trimethylsäure-Pentanol(3)-Disäure $C_8H_8O_{11} = (CO_2H)_2CH.C(OH)(CO_2H).CH(CO_2H)_2$.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_{11} = (CO_2H)_2CH.C(O.CH_3)(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus ihrem Pentamethylester (s. u.) durch 2%ige Natronlauge (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* **306**, 32). — Sehr kleine Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 180—185° (unter Zersetzung). In Wasser und Alkohol leicht löslich. — $Ag_5.C_9H_5O_{11}$. Amorphes Pulver. In Wasser unlöslich. Verpufft. — $Ba_5(C_9H_5O_{11})_2$. Weisser Niederschlag.

Pentamethylester der Methyläthersäure $C_{14}H_{20}O_{11} = C_9H_5O_{11}(CH_3)_5$. *B.* Aus Dichlorglykolsäuredimethylester (Hptw. Bd. I, S. 551) und Natriummalonsäuremethylester durch längeres Kochen in Aether: $CH_3O.CO.CCl_2.OCH_3 + 4NaHC(CO_2CH_3)_2 = CH_3O.CO.C[CNa(CO_2CH_3)_2]_2.OCH_3 + 2CH_2(CO_2CH_3)_2 + 2NaCl$ (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* **306**, 28). — Farblose, asymmetrische (HINTZE, MONKE) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. In Benzol und heissem Alkohol leicht löslich; in überschmolzenem Zustand mit Aether mischbar, krystallinisch in Aether schwer löslich. Verdünnte Alkalien lösen unter Wärmeentwickelung mit tieforanger Farbe. Säuren fällen den unveränderten Ester. — $Na_2.C_{14}H_{18}O_{11}$. Orangegelbes, amorphes Pulver. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Wird durch CO_2 nicht verändert.

4. *αα'*-Dimethyl-*αα'*-Dicarboxylcitronensäure, 2,4-Dimethyl-2,3,4-Trimethylsäure-Pentanol(3)-Disäure $C_{10}H_{12}O_{11} = (CO_2H)_2C(CH_3).C(OH)(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Pentamethylester der Methyläthersäure $C_{16}H_{24}O_{11} = CH_3.C(CO_2CH_3)_2.C(O.CH_3)(CO_2CH_3).C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung des Methyläthers des Dicarboxylcitronensäurepentamethylesters (s. o.) mit CH_3J auf 100° (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* **306**, 38). — Kleine, weisse Krystalle, aus Methylalkohol. Schmelzp.: 100°. In Wasser unlöslich. Färbt sich nicht mit Alkalien.

5. Oxalisoallylentetracarbonsäure, 3,4,4-Trimethylsäure-Hexanon(2)-Disäure $C_9H_8O_{11} = CO_2H.CO.CH(CO_2H).C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. **Pentaäthylester** $C_{19}H_{28}O_{11} = C_9H_3O_{11}(C_2H_5)_5$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des 4,5-Diketopentamethylen-1,2,3-Tricarbonsäureesters (S. 446) aus 1 Mol.-Gew. Oxalester, 1 Mol.-Gew. Isoallylentetracarbonsäureester (S. 440) (ätherische Suspension) und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (trocken) (WISLICENUS, SCHWANHÄUSSER, *A.* **297**, 104). — Nicht destillirbares Oel. Zerfällt bei der Destillation in CO und Propargylpentacarbonsäureester (S. 448).

XIX. *Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff (*S. 871—872*).

Aethanhexacarbonsäure, Tetramethylsäure-Butandisäure $C_8H_6O_{12} = (CO_2H)_3C.C(CO_2H)_3$. **Hexaäthylester** $C_{20}H_{30}O_{12} = C_8O_{12}(C_2H_5)_6$. *B.* Entsteht neben Malonsäureester bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes des Methantricarbonsäureesters (MULLIKEN, *Am.* **15**, 527). — Schmelzp.: 101°. Beim Behandeln mit conc. Kalilauge entsteht s-Aethantetracarbonsäure (S. 439).

2, 3, 3, 4-Tetramethylsäure-Pentandisäure $C_9H_8O_{12} = (CO_2H)_2CH.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H)_2$. **Hexamethylester** $C_{15}H_{20}O_{12} = C_9H_2O_{12}(CH_3)_6$. *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und Brommalonsäuredimethylester (BISCHOFF, *B.* **29**, 1279). Entsteht neben Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester aus 131 g Acetylentetracarbonsäuretetramethylester, 160 g Brommalonsäuredimethylester und 11,5 g Natrium, gelöst in 110 g Holzgeist (BISCHOFF, *B.* **29**, 1746). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 136°. Kp_{26}: 250—255°. Beim Verseifen mit Salzsäure entstehen CO_2 und Tricarballylsäure (S. 404). Schwer löslich.

Hexaäthylester $C_{21}H_{32}O_{12} = C_9H_2O_{12}(C_2H_5)_6$. *B.* Aus Malonsäureester und Dicarbintetracarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1013). — Sehr zähes, gelbes Oel. Kp_{25}: 246°.

3. *Dimalonylmaleïnsäure (*S. 872*) *und ihre Ester sind zu streichen;* vgl. RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 955.

XX. *Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff (*S. 872—873*).

Oxymethenyltrismalonsäure $C_{10}H_{10}O_{13} = OH.C[CH(CO_2H)_2]_3$. **Hexamethylester** $C_{16}H_{22}O_{13} = C_{10}H_4O_{13}(CH_3)_6$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4 Mol.-Gew. Natriummalonsäuremethylester mit 1 Mol.-Gew. CCl_4 und 4 Mol.-Gew. Natriummethylat, gelöst in Holz-

geist (Zelinsky, Porchunow, *B.* **28**, 2946). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 136° bis 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Holzgeist, Benzol und Eisessig.

XXV. *Schwefelderivate der Säuren (*S. 873—906*).

A. *Thiosäuren (*S. 873—900*).

I. *Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 873—877*).

2. *Thioessigsäure $C_2H_4OS = CH_3.COSH$ (*S. 874*). *Darst.* {300 g P_2S_5 und 108 g Eisessig werden} in einen Kolben, der 100 Thle. Glasstücke enthält (Tarugi, *G.* **25** I, 271) {gebracht und erhitzt, bis die Reaction eintritt. Man entfernt dann das Feuer, weil alle Thioessigsäure durch die frei werdende Wärme von selbst überdestillirt (Kekulé, Linnemann, *A.* **123**, 278)}. Man destillirt ein Gemenge von 300 g gepulvertem P_2S_5, 150 g Glasscherben und 300 g Eisessig (Schiff, *B.* **28**, 1205). — Lässt sich vortheilhaft zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Aminen verwenden (Pawlewsky, *B.* **31**, 661).

Salze: Tarugi, *G.* **25** I, 341; **27** I, 316; **27** II, 153). Cd.$\bar{A}_2$. Niederschlag. — Aus einer Sublimatlösung wird durch Thiacetsäure sofort $HgCl_2 + 2HgS$ gefällt. Beim Eintragen von Thiacetsäure in eine kalte, alkoholische Lösung von Quecksilberoxydacetat fällt ein Gemenge der Salze Hg.$\bar{A}_2$ (perlmutterglänzende Krystalle aus $CHCl_3$) und Hg$\bar{A}_2$ + HgO (orangerothes Pulver, unlöslich in $CHCl_3$) nieder. — * Pb.$\bar{A}_2$. Niederschlag. Krystallisirt (aus heissem Wasser) in seideglänzenden Kryställchen. — Bei der Einwirkung auf $AsCl_3$ unter Neutralisirung der gebildeten Salzsäure bei niederer Temperatur bildet sich ein gelbliches Oel [$(CH_3.CO.S)_2AsCl$?)], das sich bei 5° unter Bildung von Schwefelarsen zersetzt. — Wismuthsalze: $Bi(CH_3COS)_3$. Prismatische Krystalle (Schmelzpunkt: 85°), durch Verdunsten einer Lösung von Wismuthhydroxyd in Thioessigsäure; wird durch wenig Wasser in $(CH_3COS)_3BiS$ (rothes Pulver), durch viel siedendes Wasser in $CH_3COS.BiS$ (dunkles Pulver) verwandelt. — $CH_3.COS.BiSO_4$. — $(CH_3COS)_3BiSO_4$. Aus $(CH_3COS)_3BiS$ und H_2SO_4. — $CH_3COS.BiJ_2$. Aus Wismuththioacetat und Jod. — $(CH_3COS)_2BiJ$. Durch Einwirkung von Thioessigsäure auf Wismuthkaliumjodid in jodhaltigem CS_2. — Cu.$\bar{A}_2$. Rothe Flocken, erhalten durch Versetzen von $CuSO_4$ mit Thioessigsäure und Entfernen des Anfangs gebildeten Niederschlages.

*{**Anhydrid**}, **Acetylsulfid** $C_4H_6O_2S = CH_3CO.S.CO.CH_3$ (*S. 875*). *B.* Durch Erhitzen von Wismuththioacetat (Tarugi, *G.* **27** I, 322). Bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf Arsenite (T., *G.* **27** II, 157). — Kp: 119—120°.

* **Acetyldisulfid** $C_4H_6O_2S_2 = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3$ (*S. 875*). Additionsproduct $(CH_3.COS)_2As_2S_3$ aus Acetyldisulfid und Arsentrisulfid. *B.* Durch Einwirkung der Componenten auf einander. Durch Einwirkung von Thioessigsäure auf Arsenite in Gegenwart von Jod (Tarugi, *G.* **27** II, 157). — Dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und CS_2. Verwandelt sich nach einiger Zeit in eine feste Verbindung von gleicher Zusammensetzung. Zersetzt sich mit siedendem Wasser in Essigsäure und As_2S_3. Liefert mit NH_3 in der Kälte die Verbindung $(CH_3COS)_2As_2S_2(NH_2)_2$ (hellgelbes, schwer lösliches Pulver), die durch Einwirkung von salpetriger Säure in einen Niederschlag von der Zusammensetzung $(CH_3.COS)_2As_2S_2(OH)_2$ übergeht. Analoge Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Aminen.

* **Aethenyltrisulfid** $[C_4H_6S_3]_2$ (*S. 875*). *B.* Entsteht auch bei der Einwirkung von HBr-Dämpfen auf Thioessigsäure (Candiani, *G.* **25** I, 82). — Brechungsvermögen: Candiani.

5. *Thetinkörper $C_nH_{2n+2}O_3S = (OH)S(C_nH_{2n+1})_2.C_nH_{2n}.CO_2H$ (*S. 876—877*).

* **Dimethylthetin** $C_4H_{10}O_3S = OH.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 876*). Elektrisches Leitvermögen: Carrara, Rossi, *R. A. L.* [5] **6** II, 210. Affinitätsconstante: C., R., *R. A. L.* [5] **6** II, 220. Bei der Einwirkung von Brom auf das Bromid fällt ein öliges Perbromid aus, welches durch Erwärmen mit Wasser in Dimethyl-Dibrommethylsulfinbromid übergeht (Strömholm, *B.* **32**, 2910). — $(CH_3)_2SCl(CH_2CO_2H) + 6HgCl_2$. Rhomboëder. Schmelzp.: 128°. — $(CH_3)_2SCl(CH_2.CO_2HgCl) + 2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 130° (Strömholm, *B.* **31**, 2289, 2294).

Diäthylthetin $C_6H_{14}O_3S = OH.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. Elektrisches Leitvermögen der Salze: Carrara, Rossi, *R. A. L.* [5] **6** II, 210. — $(C_2H_5)_2SCl(CH_2.CO_2H) + 6HgCl_2$ (Str.).

Methyläthylthetin. Bromid $C_5H_{11}O_2BrS = Br.S(CH_3)(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Bromessigsäure und $CH_3.S.C_2H_5$ (Carrara, *G.* **23** I, 496). Sehr zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 84° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether. — $C_5H_{11}O_2SCl + 6HgCl_2$ (Ström-

HOLM). — $(C_5H_{11}O_2SCl)_2.PtCl_4$. Trimetrische (BILLOWS, G. **23** I, 498) Krystalle. Schmelzp.: 167° (unter Zersetzung).

Dimethyl-α-Propionylthetin $C_5H_{12}O_3S = (OH)S(CH_3)_2.CH(CH_3).CO_2H$. Das aus dem Bromid durch Ag_2O abgeschiedene freie Thetin $C_5H_{10}O_2S$ ist sehr zerfliesslich und reagirt neutral. Elektrisches Leitvermögen der Salze: CARRARA, ROSSI, R. A. L. [5] **6** II, 211. Affinitätsconstante: C., R., R. A. L. [5] **6** II, 222.

Bromid $C_5H_{11}O_2SBr = Br.S(CH_3)_2.CH(CH_3).CO_2H$. B. Aus α-Brompropionsäure und $S(CH_3)_2$ (CARRARA, G. **23** I, 502). Sehr zerfliessliche Tafeln. Schmelzp.: 84—85° (unter Zersetzung). — $(C_5H_{11}O_2S.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline (BILLOWS, G. **23** I, 505) Tafeln. Schmelzp.: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethyl-β-Propionylthetin $C_5H_{12}O_3S = OH.S(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. Elektrisches Leitvermögen der Salze: CARRARA, ROSSI, R. A. L. [5] **6** II, 212. Affinitätsconstante: C., R., R. A. L. [5] **6** II, 222.

Bromid $C_5H_{11}O_2SBr = Br.S(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. B. Aus β-Brompropionsäure und $(CH_3)_2S$ (CARRARA, G. **23** I, 506). Nädelchen. Schmelzp.: 115° (unter Zersetzung). — $(C_5H_{11}O_2S.Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, trikline (B., G. **23** I, 508) Nadeln. Schmelzp.: 184°.

6. Thetinkörper des Diäthylendisulfids $C_nH_{2n}O_3S_2 = S<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>S<{OH \atop C_nH_{2n}.CO_2H}$.

Diäthylendisulfithetin $C_6H_{10}O_2S_2 = S<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>S<{CH_2 \atop O—}>CO$. B. Durch Schütteln der wässerigen Lösung des Bromids $C_6H_{11}O_2S_2Br$ (s. u.) mit Ag_2O (STRÖMHOLM, B. **32**, 2898). — Nadeln aus Wasser oder Alkohol, die 2 Mol. H_2O enthalten, welches sie im Vacuum, sowie unter dem Einfluss des Sonnenlichtes und beim Vermischen mit wasserfreier Substanz auch im gewöhnlichen Exsiccator abgeben. Das wasserfreie Thetin bildet atlasglänzende Schuppen, die sich oberhalb 130° zersetzen und, rasch erhitzt, gegen 145° wegkochen; sehr hygroskopisch. Vereinigt sich mit Säuren zu Salzen $C_4H_8S_2(Ac).CH_2.CO_2H$. Durch Eindampfen mit Kalilauge entsteht Vinylthioäthylenthioglykolsäure $C_6H_{10}O_2S_2$ (S. 456). Durch Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung des Bromids entsteht Oxydiäthylendisulfidthetinbromid (s. S. 455); durch mehr Brom entsteht ein Perbromid, das beim Erwärmen mit Wasser in Oxydiäthylendisulfiddibrommethylensulfinbromid $OSC_4H_8S(CHBr_2).Br$ übergeht.

Salze: STRÖMHOLM, B. **32**, 2897. Fluorid $C_6H_{11}O_2S_2Fl + 2(?)H_2O = S<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>S<{CH_2.CO_2H \atop Fl} + 2(?)H_2O$. Krystalle, die bei 80° 1 Mol. H_2O abgeben und bei 136° unter Aufkochen schmelzen; leicht löslich. — Chlorid $C_6H_{11}O_2S_2Cl = S<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>S<{CH_2.CO_2H \atop Cl}$. Schmelzp.: 167° unter Zersetzung. — $(C_6H_{10}O_2S_2Cl)_2Ca + 5H_2O$. Wird bei 70° wasserfrei. — $(C_6H_{10}O_2S_2Cl)HgCl + 3HgCl_2$. Schmelzp.: 180° (STR., B. **31**, 2290). — $C_6H_{11}O_2S_2Cl.PtCl_4$. Amorpher gelber Niederschlag; leicht löslich in Natronlauge — $(C_6H_{10}O_2S_2Cl)_2Ca.PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbrothe Krystalle, die im Exsiccator $1^1/_2$ Mol. H_2O abgeben und sich von 145° ab zersetzen. — $C_6H_{10}O_2S_2.PtCl_2$. Gelbe, krystallinische Krusten. — $(C_6H_{10}O_2S_2Cl.K)_2.PtCl_2$. Braungelbe, leicht lösliche Masse. — $(C_6H_{10}O_2S_2Cl)_2Ca.PtCl_2 + 4H_2O$. Rothe Krystalle, die bei 110° unter geringer Zersetzung wasserfrei werden.

Bromid $C_6H_{11}O_2S_2Br = S<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>S<{CH_2.CO_2H \atop Br}$. B. Durch Erwärmen äquivalenter Mengen Diäthylendisulfid und Bromessigsäure. Prismen, die, langsam erhitzt, bei 159° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen und sich wenige Grade höher zersetzen. Leicht löslich in heissem Wasser, löslich in 7—8 Thln. kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Diäthylendisulfid und Bromessigsäure. Die Alkalisalze des Bromids sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus den eingeengten Lösungen krystallisirt Thetin aus. — $(C_6H_{10}O_2S_2Br)_2Ca + 5H_2O$. Wasserhelle, schiefe Blätter, die an der Luft rasch verwittern. — $(C_6H_{10}O_2S_2Br)_2Ba + 4H_2O$. Luftbeständig; wird bei 70° wasserfrei. — Thetin-Salz des Bromids $(C_4H_8S_2.CH_2.CO_2)_2HBr$. B. Aus äquivalenten Mengen Thetin und Thetinbromid. Krystalle. Schmelzpunkt: 179° unter Zersetzung. Löst $CaCO_3$ auf. — Jodid $C_6H_{11}O_2S_2J = S<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>S<{CH_2.CO_2H \atop J}$. Schiefwinklige Prismen. Schmelzp.: 130°. $(C_6H_{10}O_2S_2J)_2Ba + 4H_2O$. — Nitrat $C_6H_{11}O_5NS_2 + H_2O = S<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>S<{CH_2.CO_2H \atop O.NO_2} + H_2O$. Blätter. Schmilzt wasserhaltig bei 109°, wasserfrei bei 130° unter Gasentwickelung. — $C_6H_{10}O_5NS_2Ag$.

Verfilzte Nadeln. — Bisulfat $C_6H_{12}O_6S_3 = S \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} S \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ O.SO_2.OH \end{smallmatrix}$. Krystalle. Sehr leicht löslich. — Acetat $C_8H_{14}O_4S_2 + \frac{1}{2}H_2O = SC_4H_8S \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ O.CO.CH_3 \end{smallmatrix} + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen, die wasserfrei bei 116—117° schmelzen und von Wasser zerlegt werden. — Trichloracetat $C_8H_{11}O_4Cl_3S_2 = S \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} S \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ O.CO.CCl_3 \end{smallmatrix}$. Porzellanähnliche Masse. Schmelzpunkt: 91° unter Aufschäumen. — $(C_8H_{10}O_4Cl_3S_2)_2Ba + 5H_2O$. Prismen. — Pikrat $C_{12}H_{13}O_9N_3S_2 = SC_4H_8S \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ O.C_6H_2(NO_2)_3 \end{smallmatrix}$. Gelbe Nadelbüschel. Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Wasser.

Oxydiäthylendisulfidthetin $C_6H_{10}O_3S_2 + H_2O = OS \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} S \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} CO + H_2O$. *B.* Aus seinem Bromid (s. u.) und Ag_2O (STRÖMHOLM, *B.* **32**, 2908). — Blätter. Schmelzp.: 133° unter Zersetzung. In Wasser viel leichter, in Alkohol viel schwerer löslich, als Diäthylendisulfidthetin. — $OS[CH_2.CH_2]_2SCl.CH_2.CO_2.HgCl + 2HgCl_2$. Schmelzp.: 180° (STR., *B.* **31**, 2290). — $(C_6H_{11}O_3S_2Cl)_2PtCl_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Rothgelbe, zu Rosetten vereinigte Prismen, die im Exsiccator 3 Mol. H_2O, den Rest des Wassers bei 110° abgeben. — Bromid $C_6H_{11}O_3S_2Br = OS \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} S \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ Br \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf in Wasser gelöstes Diäthylendisulfidthetinbromid (S. 454) (STR., *B.* **32**, 2909). Rechtwinklige Tafeln. Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Wasser.

2. *Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 877—897*).

I. *Derivate der Kohlensäure CH_2O_3 (*S. 877—889*).

* **Kohlenoxysulfid** COS (*S. 877*). *B.* Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von CS_2 und CO (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 138). — Geschwindigkeit der Hydrolyse in wässeriger Lösung, bei Gegenwart von Säuren, Salzen und organischen Stoffen: BUCHBOECK, *Ph. Ch.* **23**, 123. Wird von salzsaurer Kupferchlorürlösung allmählich in CO_2 übergeführt unter Bildung von Cu_2S (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **14**, 205).

***Schwefelkohlenstoff** CS_2 (*S. 878—881*). Kp: 46,2° (ARCTOWSKI, *Z. a. Ch.* **6**, 258). D^{25}: 1,25958 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 444). 1000 ccm CS_2 nehmen 9,61 ccm Wasser auf. 1000 ccm Wasser lösen 1,74 ccm CS_2 (HERZ, *B.* **31**, 2670). Gegenseitige Löslichkeit von CS_2 und Methylalkohol: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 457. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Molekulare Verbrennungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28**, 138. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Dielektricitätsconstanten zwischen + 20° und — 200°: DEWAR, FLEMING, *C.* **1897 II**, 564. — Bevor der Schwefelkohlenstoff sich entflammt, unterliegt er an der Luft einer langsamen Verbrennung unter Phosphorescenz; er besitzt daher keinen scharfen Entzündungspunkt (DIXON, RUSSELL, *Soc.* **75**, 600). Beim Durchleiten durch ein auf 400° erhitztes Rohr erleidet er keine Veränderung (D., R.). Bei der Zersetzung von Schwefelkohlenstoff durch den elektrischen Strom entsteht Tricarbondisulfid C_3S_2 (S. 456). Schwefelkohlenstoff liefert, im Gemisch mit H bezw. CO der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt, Kohlenstoffmonosulfid (S. 456) neben H_2S bezw. COS (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 138). Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen in Gegenwart von Wasserstoff, Stickstoff, Argon oder Kohlenoxyd: B., *C. r.* **124**, 528; **129**, 133. Liefert durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ Tetrachlorkohlenstoff (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 262). N_2H_4 erzeugt in der Kälte das Hydrazinsalz der Dithiocarbazinsäure $SH.CS.NH.NH_2$. Beim Kochen mit Hydrazin und alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz des Thiobiazoldithiols $K.C_2HN_2S_3$ (s. Spl. zu Bd. I, S. 1483).

Forensischer Nachweis: MELZER, *Fr.* **37**, 346. — Bestimmung von Schwefelkohlenstoff: SCHMITZ-DUMONT (*Ch. Z.* **21**, 487, 510) bestimmt den CS_2 in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit alkoholischer, 5%iger Silbernitratlösung und Anilin auf 50—60°, Absaugen des entstandenen Schwefelsilbers, welchem etwas metallisches Silber beigemengt ist und Ueberführung des im Niederschlag enthaltenen Schwefels in $BaSO_4$, welch' letzteres zur Wägung gelangt. Quantitative Bestimmung durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (Bildung von Ammoniumdithiocarbamat bezw. Ammoniumrhodanid), darauf folgende Zersetzung mit titrirter ammoniakalischer Zinklösung und Rücktitration des überschüssigen, nicht in Schwefelzink verwandelten Zinks: GOLDBERG, *Z. Ang.* **1899**, 75.

Additionsproducte des Schwefelkohlenstoffs. Verbindung $(AlBr_3.C_2H_5Br)_2.CS_2$. *B.* Durch längere Digestion der Componenten (KONOWALOW, *Ж.* **30**, 12; *C.* **1898 II**, 362). Oel. Giebt mit Wasser Dithiolkohlensäurediäthylester. — Verbindung $AlBr_3.C_2H_4Br_2$.

CS_2 (K.). Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 137—138° (unter Zersetzung). Giebt mit Wasser Dithiolkohlensäureäthylenester.

Verbindung $C_2S_7Fe_2(NH_3)_6 + 2H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von $Fe(OH)_3$ mit conc. wässerigem Ammoniak und CS_2 (WIEDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 383). — Schwarze Prismen mit violettem Flächenschimmer. Löslich in Wasser mit dunkelweinrother Farbe. Unlöslich in Natronlauge. Zersetzt sich an der Luft unter Erglühen.

Verbindung $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von frisch gefälltem $Co(OH)_2$ mit conc., wässerigem Ammoniak und CS_2 (WIEDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 379). — Schwarze, diamantglänzende Rhomboëder. Sehr wenig löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe. Säuren scheiden sofort S ab. Unzersetzt löslich in kalter Natronlauge; bei längerem Kochen damit entweicht alles NH_3.

Verbindung $CS_3Ni(NH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von $Ni(OH)_2$ mit conc. NH_3 und CS_2 (WIEDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 382). — Rubinrothe Nadeln. Zersetzt sich an der Luft. Schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge.

* **Kohlenstoffmonosulfid** CS (*S. 881, Z. 3 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von CS_2 mit H oder CO neben H_2S bezw. COS (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 138).

Tricarbondisulfid C_3S_2. *B.* Man zersetzt absolut trockene CS_2-Dämpfe in einem Kolben durch elektrisches Bogenlicht (v. LENGYEL, *B.* **26**, 2963). — Tiefrothe Flüssigkeit. Kp: 60—70° (im Vacuum, unter partieller Polymerisation). D: 1,27389. Geht beim Erhitzen an der Luft oder beim Aufbewahren in eine polymere Form über. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Liefert ein Hexabromid. Wirkt äusserst heftig auf die Schleimhäute.

Polymeres Tricarbondisulfid $(C_3S_2)_x$. *B.* Aus Tricarbondisulfid beim Erwärmen oder beim Aufbewahren (v. LENGYEL). — Schwarze, harte Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Löst sich mit schwarzer Farbe in Kalilauge.

Tricarbondisulfidhexabromid $C_3S_2Br_6$. *B.* Aus C_3S_2, gelöst in CS_2, und Brom (v. LENGYEL). — Gelb. Schwer löslich in $CHCl_3$ u. s. w.

* **Monothiokohlensäure und Dithiokohlensäure** (*S. 881—887*).

3) * ***Dithiocarbonsäure-Monoalkylester, Xanthogensäuren, Thionthiolkohlensäureester*** RO.CS.SH (*S. 883*). Bildungsgeschwindigkeit der xanthogensauren Alkalien: MORO, *G.* **26** I, 495.

Aethylxanthogensäure-l-Amylester $C_8H_{16}OS_2 = C_2H_5O.CS.S.C_5H_{11}$. $[\alpha]_D$: + 15,02°. D^{20}_4: 1,0184 (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 1780).

l-Amylxanthogensäure-Aethylester $C_8H_{16}OS_2 = C_5H_{11}O.CS.S.C_2H_5$. $[\alpha]_D$: + 6,32°. D^{20}_4: 1,0167 (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 1781).

4) * ***Carbonyldithiosäureester, Dithiolkohlensäureester*** $CO(SR)_2$ (*S. 886*).

* **Diäthylester** $C_5H_{10}OS_2 = CO(S.C_2H_5)_2$ (*S. 887*). *B.* Durch Zersetzung der Verbindung $(AlBr_3.C_2H_5Br)_2CS_2$ (S. 455, Z. 2 v. u.) mit Wasser (KONOWALOW, *Ж.* **30**, 21; *C.* **1898** II, 362).

* **Aethylenester** $C_3H_4OS_2 = CO\langle\begin{smallmatrix}S.CH_2\\ \vdots \\ S.CH_2\end{smallmatrix}$ (*S. 887*). *B.* Aus der Verbindung $AlBr_3$ $C_2H_4Br_2.CS_2$ (s. Z. 1 v. o.) durch Zersetzung mit Wasser (KONOWALOW, *Ж.* **30**, 16; *C.* **1898** II, 362). — Schmelzp.: 33—34°.

* **Trithiokohlensäure** $CH_2S_3 = CS(SH)_2$ (*S. 887*). Metall-Ammoniaksalze: K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **14**, 263.

* **Thiophosgen, Chlorschwefelkohlenstoff** $CSCl_2$ (*S. 889*). Brechungsvermögen n_D: 1,54424 (CARRARA, *G.* **23** II, 15).

S. 889, Z. 17 v. o. statt: „Kerp" lies: „Kern".

Perbrommethyltrisulfid $C_2Br_6S_3$ *s. Hptw. Bd. I, S. 356 und Spl. dazu.*

2. * Derivate der Glykolsäure $C_2H_4O_3$ (*S. 889—893*).

S. 891, Z. 11 v. o. statt: „Bl. ***13****, 444" lies: „Bl.* ***23****, 444".*

Vinylthioäthylenthioglykolsäure (Sulfurancarbonsäure) $C_6H_{10}O_2S_2 = CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Eindampfen von Diäthylendisulfidthetin (S. 454) mit Kalilauge (STRÖMHOLM, *B.* **32**, 2905). — Oel, von unangenehmem Geruch. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; nicht unzersetzt destillirbar. — $C_6H_9O_2S_2.K$. Amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure werden, neben der öligen Säure, in Aether schwer lösliche Krystalle erhalten, welche sich aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp.: 122° abscheiden und vielleicht eine polymere Sulfurancarbonsäure sind. — $(C_6H_9O_2S_2)_2Ba$. Amorph.

Methylsulfonessigsäure $C_3H_6O_4S = CH_3.SO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methylsulfonäthanol (S. 128) mit Chromsäuregemisch (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1131). — Beim Erhitzen entsteht Dimethylsulfon. — $Ba(C_3H_5O_4S)_2$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

***Thiodiglykolsäure** $C_4H_6O_4S = S(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 892*). *Darst.* Man löst 45 g NaOH in Wasser zu 100 ccm, sättigt die Hälfte der Lösung mit H_2S und giesst sie gleichzeitig mit der anderen Hälfte der Lösung in eine Natriummonochloracetatlösung (dargestellt durch Eingiessen der auf 35° erwärmten Lösung von 145 g Krystallsoda in 50 g Wasser zu 95 g Monochloressigsäure) (LOVÉN, *B.* **27**, 3059). Nach 3 Stunden versetzt man vorsichtig mit 110 g Vitriolöl, filtrirt die warme Lösung und lässt 6 Stunden lang stehen. Der abgesaugte Niederschlag wird aus heissem Wasser (50 g Wasser auf 75 g rohe Säure) umkrystallisirt. Die bis auf 270 g eingeengte und noch 40° warme Mutterlauge wird durch rasches Absaugen von NaCl und $NaHSO_4$ getrennt. — Elektrisches Leitungsvermögen: L., *Ph. Ch.* **13**, 551.

***Sulfondiessigsäure** $C_4H_6O_6S = SO_2(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 893*). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* **13**, 557.

3. *Derivate der Säuren $C_3H_6O_3$ (*S. 893—896*).

1) *α-***Thiomilchsäure, Propanthiol(2)-Säure*** $C_3H_6O_2S = CH_3.CH(SH).CO_2H$ (*S. 893*). *B.* Findet sich unter den Zersetzungsproducten der Hornsubstanz durch verdünnte Säuren (SUTER, *H.* **20**, 577).

*α-**Dithiodilactylsäure** $C_6H_{10}O_4S_2 = CO_2H.CH(CH_3)S.S.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 894*). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* **13**, 555.

Thiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S = \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ S \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$. a) *$\alpha$-***Modification*** (*S. 894*).
Darst. {Man behandelt eine mit Kali neutralisirte Lösung von α-Chlorpropionsäure mit KHS, fällt mit $BaCl_2$ und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelsäure (L.)}. Man übergiesst die durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhaltene Krystallmasse mit so viel kaltem Wasser, dass auch nach längerem Umschütteln etwa die Hälfte ungelöst zurückbleibt, und bringt durch Erwärmen alles in Lösung. Beim Stehen scheiden sich zuerst feine Nadeln der β-Säure aus, und dann Prismen der α-Säure (L., *B.* **29**, 1133). Diese fractionirte Krystallisation wird einige Male wiederholt. — Grosse, monokline (L., *B.* **29**, 1134) Prismen. K: 0,049 (L., *Ph. Ch.* **13**, 552). Löslich in 6,67 Thln. Wasser von 14°, äusserst leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

b) β-***Modification.*** Feine Nadeln. Glasglänzende, trikline (L.) Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 109°. Löslich in 2,438 Thln. Wasser von 14°. K = 0,044.

Trithiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S_3 = CH_3.CH(CO_2H).S.S.S.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Man sättigt eine wässerige, 50%ige Lösung von Brenztraubensäure bei 60—70° mit H_2S (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 376; **47**, 174). Man versetzt die Lösung mit rauchender Salzsäure und lässt einige Tage lang stehen. — Glänzende Schuppen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 95°. Elektrische Leitfähigkeit: L., *Ph. Ch.* **13**, 556. Leicht löslich in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Natronlauge spaltet S ab. Wird von Zn und Salzsäure glatt in α-Thiomilchsäure und H_2S zerlegt. Bromwasser oxydirt zu α-Sulfopropionsäure (S. 462).

*α-**Sulfondipropionsäure** $C_6H_{10}O_6S = SO_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$ (*S. 894*). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* **13**, 558.

***Cystin, Diaminodithiodilactylsäure** $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = [S.C(CH_3)(NH_2).CO_2H]_2$ (*S. 895*). *B.* Entsteht in beträchtlicher Menge bei längerem Kochen (etwa eine Woche) von Hornsubstanz mit Salzsäure (MÖRNER, *H.* **28**, 594). — Giebt beim Kochen mit alkalischer Bleilösung unter Zusatz von Zinkspähnen nur die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (SCHULZ, *H.* **25**, 16). — Bestimmung im Harn: BORISSOW, *H.* **19**, 511.

Kocht man Hornspähne zwei Wochen lang mit Salzsäure, so erhält man ein in Nadeln krystallisirendes, schwächer linksdrehendes oder auch rechtsdrehendes Präparat von Cystin (M.).

***Cystein, Aminothiomilchsäure** $C_3H_7O_2NS = CH_3.C(NH_2)(SH).CO_2H$ (*S. 895*). *B.* Findet sich unter den Spaltungsproducten der Hornsubstanz durch Salzsäure (MÖRNER, *H.* **28**, 594). — Giebt beim Kochen mit alkalischer Bleilösung unter Zusatz von Zinkspähnen nur die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (SCHULZ, *H.* **25**, 16).

α-**Thiolactylglykolsäure** $C_5H_8O_4S = CH_3.CH(CO_2H).S.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus basisch thiomilchsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium (LOVÉN, *B.* **29**, 1140). — Blätter.

Schmelzp.: 87—88°. K = 0,048 (L., *Ph. Ch.* **13**, 553). — Leicht löslich. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Sulfopropionessigsäure (s. u.).

α-**Sulfopropionessigsäure** $C_5H_8O_6S = CO_2H.CH_2.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation unter Kühlung von 3 Mol.-Gew. Thiolactylglykolsäure (S. 457), gelöst in Soda, mit 4 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 2%, (Lovén, *B.* **29**, 1142). — Kleine, sehr leicht lösliche Blätter. Schmelzp.: 129°. K = 1,24 (L., *Ph. Ch.* **13**, 559).

2) ***β-Thiomilchsäure, Thiohydracrylsäure, Propanthiol(3)-Säure*** $C_3H_6O_2S = HS.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 895*). Bei der Oxydation entstehen Thiodihydracrylsäure und Dithiodihydracrylsäure (s. u.).

β-**Dithiodilactylsäure, Dithiodihydracrylsäure** $C_6H_{10}O_4S_2 = \begin{matrix} S.CH_2.CH_2.CO_2H \\ : \\ S.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 896*). *B.* Entsteht neben Thiodihydracrylsäure durch Oxydation von roher *β*-Thiomilchsäure mit Eisenchlorid (Lovén, {*J. pr.* [2] **29**, 377;} *B.* **29**, 1137). — Elektrische Leitfähigkeit: L., *Ph. Ch.* **13**, 555. Löslich in ca. 1000 Thln. Wasser.

β-**Thiodilactylsäure, Thiodihydracrylsäure** $C_6H_{10}O_4S = S(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. *β*-jodpropionsaurem Natrium in die conc. Lösung von 1 Mol.-Gew. Na_2S (Lovén, *B.* **29**, 1137). Entsteht neben Dithiodihydracrylsäure bei der Oxydation von roher Thiohydracrylsäure (L.). — Perlmutterglänzende, rhombische Blätter (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 128°. 1 Thl. löst sich in 26,9 Thln. Wasser von 26,1°. K = 0,0078 (L., *Ph. Ch.* **13**, 553). Mit Brom, wie auch mit $KMnO_4$ entsteht *β*-Sulfodipropionsäure (s. u.). — $Ba.C_6H_8O_4S$. Warzen.

β-**Sulfodipropionsäure** $C_6H_{10}O_6S = SO_2(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln von Brom in mit 10 Thln. Wasser übergossene Thiodihydracrylsäure (Lovén, *B.* **29**, 1138). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 210°. Löslich in 441 Thln. Wasser von 26,8°. K = 0,024 (L., *Ph. Ch.* **13**, 559). Schwer löslich in heissem Alkohol.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_6S = C_6H_8SO_6(C_2H_5)_2$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5° (Lovén). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Thioglykolhydracrylsäure $C_5H_8O_4S = CO_2H.CH_2.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich 4 Mol.-Gew. Natrium als Amalgam in mit wenig Wasser übergossene Dithiodihydracrylsäure ein und giebt dann 1 Mol.-Gew. chloressigsaures Natrium hinzu (Lovén, *B.* **29**, 1140). — Krusten. Schmelzp.: 94°. K = 0,025 (L., *Ph. Ch.* **13**, 554). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht *β*-Sulfopropionessigsäure (s. u.).

β-**Sulfopropionessigsäure** $C_5H_8O_6S = CO_2H.CH_2.CH_2.SO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen unter Umrühren und Kühlung von 4 Mol.-Gew. $KMnO_4$ in mit Na_2CO_3 gesättigte Thioglykolhydracrylsäure (3 Mol.-Gew.) (Lovén, *B.* **29**, 1141). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 154—155°. K = 0,51 (L., *Ph. Ch.* **13**, 559). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Thio-*α*-Lactyl-Hydracrylsäure $C_6H_{10}O_4S = CO_2H.CH_2.CH_2.S.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus basisch-*α*-thiomilchsaurem Natrium und *β*-jodpropionsaurem Natrium (Lovén, *B.* **29**, 1141). — Prismen. Schmelzp.: 72—73°. K = 0,021 (L., *Ph. Ch.* **13**, 554). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht ***αβ***-Sulfodipropionsäure.

αβ-**Sulfodipropionsäure** $C_6H_{10}O_6S = CO_2H.CH_2.CH_2.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3 Mol.-Gew. Thiolactylhydracrylsäure, gelöst in Soda, mit 4 Mol.-Gew. $KMnO_4$ von 2% (Lovén, *B.* **29**, 1142). — Mikroskopische, sehr leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 131°.

3. *Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 897—898*).

2. *Säure $C_4H_6O_2S$ (*S. 897*).

Aethylderivate $C_6H_{10}O_2S$ (*S. 897*). b) **β-Thioäthylisocrotonsäure* $\begin{matrix} CH_3.C.S.C_2H_5 \\ \because \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 897*). *B.* Entsteht unter Entwickelung von Aethylmercaptan, wenn man die durch 20-stdg. Kochen von *β*-Diäthylthio-Buttersäureäthylester mit 10%iger Natronlauge erhaltene Säure umzukrystallisiren versucht (Posner, *B.* **32**, 2806). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 90—91°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — $(C_6H_9O_2S)_2Ba + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_8H_{14}O_2S = C_6H_9SO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{766}: 195° (P.).

3. *α*-Methyl-*β*-Thioäthylisocrotonsäure $C_7H_{12}O_2S = CH_3.C(S.C_2H_5):C(CH_3).CO_2H$.

B. Analog der *β*-Thioäthylisocrotonsäure (s. o.) (P., *B.* **32**, 2807). — Blättchen. Schmelzp.:

90—101°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig. — $(C_7H_{11}O_2S)_2Ba + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{16}O_2S = C_7H_{11}SO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{766}: 192—194°.

4. α-Aethyl-β-Thioäthylisocrotonsäure $C_8H_{14}O_2S = CH_3.C(SC_2H_5):C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von α-Aethyl-β-Diäthylthio-Buttersäureäthylester (S. 460) mit Natronlauge (POSNER, *B.* **32**, 2808). — Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 64—65°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Solventien. — $(C_8H_{13}O_2S)_2Ba + 2H_2O$. Hygroskopische Masse. Zersetzt sich bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. *Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ (*S. 898*).

Ueber die *Mercaptole* .... $C(SR)_2$ .... CO_2H *der Ketonsäuren* $C_nH_{2n-2}O_3$ und ihre Oxydationsproducte vgl. POSNER, *B.* **32**, 2801.

2. *Diäthylthio-Propionsäure $C_7H_{14}O_2S_2 = CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CO_2H$ (*S. 898*).

Aethylester (Brenztraubensäureestermercaptol) $C_9H_{18}O_2S_2 = C_7H_{13}S_2O_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Brenztraubensäureäthylester und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2804). — Oel.

Diäthylsulfon-Propionsäureäthylester $C_9H_{18}O_6S_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des Brenztraubensäureestermercaptols (s. o.) mit $KMnO_4$ in kalter, verdünnter Schwefelsäure (POSNER, *B.* **32**, 2804). — Salpeterähnliche Spiesse aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 60—62°. Geht durch Kochen mit Natronlauge in Aethylidendiäthyldisulfon (S. 478) über.

2a. β-Dithiobuttersäure $C_4H_8O_2S_2 = CH_3.C(SH)_2.CH_2.CO_2H$.

β-Diäthylthio-Buttersäureäthylester (Acetessigestermercaptol) $C_{10}H_{20}O_2S_2 = CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Aethylmercaptan in Gegenwart von Salzsäure (POSNER, *B.* **32**, 2805). — Kp_{37}: 137—138°. $D^{16}{}_{13}$: 1,0341. $n_D{}^{15}$: 1,5092.

β-Diäthylsulfon-Buttersäureäthylester $(C_2H_5.SO_2)_2C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ s. *Hptw. Bd. I, S. 597.*

2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfon-2-Essigsäureäthylester $C_9H_{16}O_6S_2 = CH_2<{CH_2.SO_2 \atop CH_2.SO_2}>C<{CH_3 \atop CH_2.CO_2.C_2H_5}$. *B.* Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Acetessigester mittels HCl-Gas erhältlichen öligen Mercaptols mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1387). — Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 157°.

3. *Säuren $C_5H_{10}O_2S_2$ (*S. 898*).

1) ****α-Methyl-β-Dithiobuttersäure*** $CH_3.C(SH)_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 898*). **α-Methyl-β-Diäthylthio-Buttersäureäthylester** $C_{11}H_{22}O_2S_2 = CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von HCl-Gas auf ein Gemisch von Methylacetessigester und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2807). — Oel. Kp_{29}: 125°. Kp_{39}: 132°. $D^{15}{}_{13}$: 1,0531. $n_D{}^{15}$: 1,51 326.

2) ***γ-Dithiovaleriansäure*** $CH_3.C(SH)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. **γ-Diäthylthio-Valeriansäure (Lävulinsäuremercaptol)** $C_9H_{18}O_2S_2 = CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch von Lävulinsäure und Aethylmercaptan (P.). — Oel.

Aethylester $C_{11}H_{22}O_2S_2 = C_9H_{17}S_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester und Aethylmercaptan mittels HCl-Gas (P.). — Oel.

γ-Diäthylsulfon-Valeriansäure $C_9H_{18}O_6S_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der γ-Diäthylthio-Valeriansäure (s. o.) mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure, neben einer indifferenten, bei 90—91° schmelzenden Verbindung. Durch Verseifen des Aethylesters mit 10%iger Natronlauge (P.). — Anisotrope, monokline(?) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp: 140°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Aether und heissem Alkohol. — $(C_9H_{17}O_6S_2)_2Ba + 4H_2O$. Sintert bei 150°.

Aethylester $C_{11}H_{22}O_6S_2 = C_9H_{17}S_2O_6.C_2H_5$. *B.* Durch Esterificiren der Säure mit Alkohol und HCl-Gas. Aus γ-Diäthylthio-Valeriansäureäthylester mittels $KMnO_4$ und

verdünnter Schwefelsäure (P.). — Grosse Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 96—96,5°.

4. ***Säure** $C_6H_{12}O_2S_2 = CH_3.C(SH)_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 898*).

α-Aethyl-β-Diäthylthio-Buttersäureäthylester $C_{12}H_{24}O_2S_2 = CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von HCl Gas auf ein Gemisch von Aethylacetessigester und Aethylmercaptan (Posner, *B.* **32**, 2808). — Oel. Kp_{39}: 138°. Kp_{49}: 152°. D^{16}_{13}: 1,0077. n_D^{15}: 1,49 394.

5. *Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ und $C_nH_{2n-6}O_4$ (*S. 898—899*).

3. ***Thiocarbacetessigsäureäthylester** $C_7H_8O_3S = CH_3.CO.C(CS).CO_2.C_2H_5$ (*S. 899*). *B.* {Bei 8-stdg. Erhitzen von 500 g Acetessigester mit 1 Mol. CS_2 und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° und Auskochen des Productes mit Alkohol (Norton, Oppenheim, *B.* **10**, 703;} Emmerling, *B.* **28**, 2886). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in warmem Eisessig und warmem Benzol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl und in kalter, rauchender Salzsäure. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien. Beim Erhitzen mit PbO und Alkohol auf 100° entstehen Essigsäure und Malonsäure.

Dibromthiocarbacetessigester $C_7H_6O_3Br_2S = CHBr_2.CO:C(CS).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Thiocarbacetessigester, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (Emmerling, *B.* **28**, 2887). — Dicke, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 171°. Liefert beim Erhitzen mit PbO und Alkohol Malonsäure.

Tribromthiocarbacetessigester $C_7H_5O_3Br_3S = CBr_3.CO.C(CS).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 4-tägigem, gelindem Erwärmen von trockenem Thiocarbacetessigester mit überschüssigem Brom (Emmerling, *B.* **28**, 2887). Man erwärmt das Product mit Alkohol. — Gelbe, glänzende, benzolhaltige Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 180°. Liefert beim Erhitzen mit PbO + Alkohol Malonsäure.

6. *Thioderivate der Säuren mit 5 und 6 Atomen Sauerstoff (*S. 899—900*).

1. ***Thioäpfelsäure** $C_4H_6O_4S = CO_2H.CH_2.CH(SH).CO_2H$ (*S. 899*). *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Thiohydantoïnessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) oder von Diphenylthiohydantoïnessigsäure mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ (Tambach, *A.* **280**, 244; Andreasch, *M.* **16**, 792). Bei der Reduction von Dehydrothiohydantoïnessigsäure (Andreasch, *M.* **18**, 81, 87). — Schmelzp.: 149—150°. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ vorübergehend intensiv blau gefärbt. Liefert mit Benzylchlorid und NaOH Benzylthioäpfelsäure.

4. Sulfhydrylbrenzweinsäure, 2-Methyl-Butanthiol(3)-Disäure $C_5H_8O_4S = CO_2H.CH(CH_3).CH(SH).CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung von Thiohydantoïn-α-Propionsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) durch Barythydrat (Andreasch, *M.* **18**, 62). — Wird durch Benzylchlorid in alkalischer Lösung am Schwefel benzylirt. Wird durch Eisenchlorid oder Jod zu Dithiodibrenzweinsäure (s. u.) oxydirt. Zeigt Farbenreactionen mit Eisenchlorid und mit Kupfersulfat. Kondensirt sich mit Cyanamid zu Thiohydantoïnpropionsäure. — $Ba.C_5H_6O_4S + H_2O$.

Dithiodibrenzweinsäure $C_{10}H_{14}O_8S_2 = [CO_2H.CH(CH_3).CH(CO_2H).S]_2$. *B.* Durch Oxydation der Sulfhydrylbrenzweinsäure mittels Eisenchlorid oder Jod (Andreasch, *M.* **18**, 68). Wird durch Zn und HCl zu der Sulfhydrylverbindung reducirt. — $Ba_2.C_{10}H_{10}O_8S_2 + H_2O$ (im Exsiccator getrocknet).

6. Sulfhydrylmaleïnsäure $C_4H_4O_4S = CO_2H.CH:C(SH).CO_2H$. *B.* Aus Brommaleïnsäure und 3 Mol.-Gew. KSH neben etwas Thiodimaleïnsäure (S. 461) (Andreasch, *M.* **18**, 83). — Dicker Syrup. Leicht löslich in Aether. Giebt indigblaue Färbung mit Eisenchlorid. Wird durch Benzylchlorid und NaOH in Benzylsulfhydrylmaleïnsäure verwandelt, durch siedende Kalilauge rasch zersetzt.

Thiodimaleïnsäure $C_8H_6O_8S = \begin{matrix} CO_2H.CH:C.CO_2H \\ S \\ CO_2H.CH:C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Brommaleïnsäure und KSH neben Sulfhydrylmaleïnsäure (ANDREASCH, *M.* **18**, 86). — Kurze Nadeln aus siedendem Aether. Schmelzp.: 205°. Löslich in Wasser mit saurer Reaction.

7. β-Sulfhydrylglutaconsäure $C_5H_6O_4S = CO_2H.CH:C(SH).CH_2.CO_2H$.

β-Aethylthioglutaconsäure $C_7H_{10}O_4S = HO_2C.CH:C(SC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in eine essigsaure Lösung von Acetondicarbonsäure und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2811). Durch Kochen des β-Diäthylthio-Glutarsäureäthylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (P.). — Monokline(?) Säulen aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol, die sich bei 150° gelb färben und — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — bei 155—163° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. — $C_7H_8O_4S.Ba + H_2O$. Ziemlich löslich in Wasser. — $C_7H_8O_4S.Cu$. Hellblaue Flocken. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_7H_8O_4S.Ag_2$. Unlöslich in Wasser.

β-Aethylsulfonglutaconsäure $C_7H_{10}O_6S = CO_2H.CH:C(SO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch kurzes Kochen des β-Diäthylsulfonglutarsäurediäthylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (P., *B.* **32**, 2814). Durch Oxydation von β-Diäthylthio-Glutarsäure mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung (P.) — Nädelchen aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 175—177°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und CCl_4.

8. Thiobernsteinsäureäthylester, Fumaräthylestersulfid $C_8H_{12}O_4S = S\!<\!\begin{matrix} CH.CO_2.C_2H_5 \\ CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$.

B. Bei 20-stdg. Erhitzen auf 210° von 1 Mol.-Gew. Fumarsäureäthylester mit 1 At.-Gew. S (MICHAEL, *B.* **28**, 1634). — Gelbliches Oel. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt.

9. ββ-Disulfhydrylglutarsäure $C_5H_8O_4S_2 = CO_2H.CH_2.C(SH)_2.CH_2.CO_2H$.

β-Diäthylthio-Glutarsäure $C_9H_{16}O_4S_2 = HO_2C.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von HCl-Gas auf ein stark gekühltes Gemisch von Acetondicarbonsäure und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2812). — Durchsichtige, monokline (Deecke) Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 140—141°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_4S_2 = C_2H_5O_2C.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und Aethylmercaptan mittels HCl-Gas (P.). — Oel. Kp_{30}: 192°. D^{17}_{13}: 1,1012. n_D^{15}: 1,5051. Riecht durchdringend. Liefert beim Kochen mit Natronlauge β-Aethylthioglutaconsäure (s. o.).

β-Diäthylsulfon-Glutarsäurediäthylester $C_{13}H_{24}O_8S_2 = C_2H_5O_2C.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des β-Dithioäthylglutarsäureesters mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (P., *B.* **32**, 2813). — Nadeln aus 50%igem Alkohol. Schmelzpunkt: 104°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit Natronlauge in β-Aethylsulfonglutaconsäure (s. o.) über.

7. *Thioderivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff (*S. 900*).

2. *Thiorufinsäure (*S. 900*) $C_{15}H_{16}O_8S_6$.

B. Das Natriumsalz des Triäthylesters entsteht bei allmählichem Eintragen von CS_2 in die Lösung von 400 g Natrium in 4 kg Essigäther (EMMERLING, *B.* **28**, 2883; vgl. {NORTON, OPPENHEIM, *B.* **10**, 701}). Man kühlt das Product stark ab, löst das abfiltrirte Natriumsalz in warmem Wasser und versetzt mit Natronlauge, bis zur Lösung des anfangs ausgeschiedenen Niederschlages. Man säuert an und schüttelt mit Aether aus. — Flocken oder feine Nadeln (aus absolutem Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: gegen 173° unter Zersetzung. Aeusserst leicht löslich in Wasser. Wird durch Spuren von Alkalien oder alkalischen Erden lebhaft roth gefärbt. — $Ba_5(C_{15}H_{11}O_8S_6)_2$ (über H_2SO_4).

Triäthylester, Aetherthiorufinsäure $C_{21}H_{28}O_8S_6 = C_{15}H_{13}S_6O_8(C_2H_5)_3$. Rothe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 105° (EMMERLING). Fast unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien. — $Na_2.C_{21}H_{26}O_8S_6$. Ziegelfarbene Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ca.Ā. Kleine, kirschrothe Nadeln. — Ba.Ā + $2H_2O$. Lange, gelbrothe Nadeln.

B. *Sulfosäuren (*S. 900–905*).

I. *Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 901–903*).

1. * Sulfoessigsäure (*S. 901*).

*Disulfoessigsäure (*S. 901*). *Bezüglich des in diesem Artikel behandelten Disulfoessigsäurealdehyds (Acetaldehyddisulfosäure) s. S. 478–479.*

* Bromaldehyddisulfosäure $C_2H_3O_7BrS_2$ = $CBr(SO_3H)_2.CHO$ (*S. 902*, *Z. 11 v. o.*). Das Ba-Salz entsteht beim Kochen von Bromoxyäthantrisulfosaurem Baryum (S. 138) mit Wasser (KOHLER, *Am.* **21**, 366). — $Ba.C_2HO_7BrS_2 + 2H_2O$.

2. * Sulfopropionsäuren $C_3H_6O_5S$. 1) **α-Säure* $CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$ (*S. 902*). *B.* Bei der Oxydation von Trithiodilactylsäure (S. 457), gelöst in Wasser, mit Brom (LOVÉN, *J. pr.* [2] **47**, 179). — *$Ba.C_3H_4O_5S$. Hält $1^1/_2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,78 Thle. wasserfreies Salz (L.).

5. * Säuren $C_6H_{12}O_5S$ (*S. 903*).

2) ***α-Sulfonormalcapronsäure*** $C_6H_{12}O_5S + H_2O = CH_3.(CH_2)_3.CH(SO_3H).CO_2H + H_2O$. *Darst.* Durch 20–24-stdg. Kochen von α-Brom-n-Capronsäureäthylester mit der $2^1/_2$-fachen theoretischen Menge Ammonsulfit (v. BITTÓ, *B.* **30**, 1642). — Gelblicher Syrup, der im Exsiccator zu einer undeutlich krystallinisch-hygroskopischen Masse erstarrt und sich allmählich braun färbt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Salze. $NH_4.C_6H_{11}O_5S + H_2O$. Gelblicher, stark saurer, äusserst hygroskopischer Syrup, der im Exsiccator erstarrt. Verliert bei 140° $^1/_4$ Mol. H_2O. — $Ca.C_6H_{10}O_5S + 1^1/_2H_2O$. Rhombische Blätter (?); verliert bei 140° 1 Mol., den Rest des Wassers bei 100°. Das wasserfreie Salz löst sich in 7,1 Thln. Wasser von 22,5°. — $Sr.C_6H_{10}O_5S + ^1/_2H_2O$. Radial gruppirte Blätter; verliert die Hälfte des Wassers bei 130°, den Rest bei 200°; unlöslich in Alkohol; löslich in 7,6 Thln. Wasser von 22°. — $Ba.C_6H_{10}O_5S + 1^1/_4H_2O$. Aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Dünne, radial gruppirte Nadeln; wird bei 130–135° wasserfrei. — $Ba.C_6H_{10}O_5S + 1H_2O$. Beim langsamen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung; verliert bei 140° $^1/_4$ Mol. Wasser, den Rest bei 180°. Das wasserfreie Salz löst sich in 47,6 Thln. Wasser von 21°. — $Zn.C_6H_{10}O_5S + H_2O$. Aeusserst hygroskopische Masse; sehr leicht löslich in Wasser; reagirt schwach alkalisch. Giebt bei 130° $^3/_4$ Mol. H_2O, den Rest bei 200° ab. Das wasserfreie Salz löst sich unter starker Wärmeentwickelung in 2,3 Thln. Wasser von 24°. — $Cd.C_6H_{10}O_5S + H_2O$. Hygroskopische Masse; reagirt neutral. Wird bei 140° wasserfrei und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Das wasserfreie Salz löst sich in 1,2 Thln. Wasser von 20°. — $Ag_2.C_6H_{10}O_5S$. Mikroskopische, sehr lichtempfindliche Krystallwarzen; zersetzt sich oberhalb 100°; sehr schwer löslich in Wasser; sehr hygroskopisch; reagirt schwach alkalisch.

Ia. Sulfoderivat der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Sulfocamphylsäure $C_9H_{14}O_5S + 3H_2O$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C-\quad -CH \\ | \qquad\quad >CH_2 \\ CH_3.C(SO_3H).C.CO_2H\end{matrix}$ $+ 3H_2O$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 355) = $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH_2 \\ | \qquad >C.CO_2H \\ CH_3.CH.C.SO_3H\end{matrix}$ $+ 3H_2O$ (PERKIN, *Soc.* **73**, 820). *B.* Beim Erhitzen von Camphersäure oder Camphersäureanhydrid mit conc. Schwefelsäure (WALTER, *A. ch.* [3] **9**, 177; KACHLER, *A.* **169**, 179). Beim Erhitzen von Isolauronolsäure mit conc. Schwefelsäure (BL., *C. r.* **124**, 1361; *A. ch.* [7] **18**, 218; P., *Soc.* **73**, 820). — *Darst.* Man erwärmt 20 g Camphersäure 4–5 Stunden lang mit 40 ccm reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade, giesst in das 3–4fache Vol. Wasser, kocht kurze Zeit und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat schüttelt man 6 Mal mit Aether aus und verdampft die wässerige Lösung. Die auskrystallisirte Säure wird aus Essigäther umkrystallisirt (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* **26**, 812; vgl. P., *Soc.* **73**, 828). — Sechsseitige, trikline (ZEPHAROVICH, *J.* **1877**, 642) Prismen. Schmelzp.: 165° (BL.). Verliert bei 100° $2H_2O$ und bei 107° noch $1H_2O$ (KÖNIGS, MEYER, *B.* **27**, 3466). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf 210–220° entsteht Isolauronolsäure $C_9H_{14}O_2$. Beim Destilliren des Ammo-

niumsalzes mit NH_4Cl entsteht ein Kohlenwasserstoff und ein bei 195° siedendes Keton $C_9H_{14}O$ (?) (s. Hptw. Bd. I, S. 1013, Nr. 3). Wird von Salpetersäure (D: 1,25) zu Sulfoisopropylbernsteinsäure (s. u.), Oxalsäure und wenig Dimethylmalonsäure oxydirt. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei 0° entsteht als Hauptproduct Dicampherylsäure $C_{18}H_{20}O_6$ (s. Spl. zu Bd. II, S. 2021) (P., *Soc.* **75**, 175). Addirt kein Brom (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 355). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit KOH entstehen α- und β-Camphylsäure (S. 217). Beim Erhitzen mit H_3PO_4 auf 180° entsteht der Kohlenwasserstoff C_8H_{14}.

Salze: PERKIN, *Soc.* **73**, 820; KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* **26**, 813. $Na.C_9H_{13}O_5S.5H_2O$. Irisirende Tafeln. — $K.C_9H_{13}O_5S.H_2O$(?). Grosse Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_9H_{12}O_5S$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_{12}O_5.S$. Gummiartig. Leicht löslich in Wasser (BL.). — $Pb(C_9H_{13}O_5S)_2.6H_2O$. — $Ag_2.C_9H_{12}O_5S.H_2O$. — $Ag.C_9H_{13}O_5S.2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

Monomethylester $C_{10}H_{16}O_5S = C_9H_{13}SO_5(CH_3)$. Schmelzp.: 140° (K., M.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_5S = C_9H_{12}SO_5(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem Monomethylester aus dem Silbersalz und CH_3J (KÖNIGS, MEYER, *B.* **27**, 3467). — Prismen. Schmelzpunkt: 72°.

Chlorid $C_9H_{13}O_4ClS = C_8H_{12}(CO_2H).SO_2Cl$. *B.* Durch Behandlung des Kaliumsalzes mit PCl_5 bei niedriger Temperatur (PERKIN, *Soc.* **73**, 823). — Farblose Krusten aus Aether. Schmelzp.: 168° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und warmem Eisessig, schwer in Benzol und Petroleumäther. Beim Erhitzen entsteht unter Abspaltung von SO_2 Chlordihydro-β-Camphylsäure $C_9H_{13}O_2Cl$.

Bromid $C_9H_{13}O_4BrS = C_8H_{12}(CO_2H).SO_2Br$. *B.* Aus Kaliumsulfocamphylat und PBr_5 (PERKIN, *Soc.* **73**, 826). — Schmelzp.: 147—150° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes rasch in SO_2 und Bromdihydro-β-Camphylsäure.

3. *Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 904—905*).

1. *Sulfobernsteinsäure $C_4H_6O_7S = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \vdots \\ CH(SO_3H).CO_2H \end{matrix}$ (*S. 904*). *B.* Beim Behandeln von Thiohydantoïnessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) mit $Ba(ClO_3)_2$ und Salzsäure (ANDREASCH, *M.* **16**, 794). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — *$Ba_3(C_4H_3O_7S)_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem Wasser. Hält $3H_2O$.

2. *Sulfobrenzweinsäure $C_5H_8O_7S = CO_2H.CH(CH_3).CH(SO_3H).CO_2H$ (*S. 905*). *B.* Bei der Oxydation von Thiohydantoïn-α-Propionsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) mittels chlorsauren Baryums in salzsaurer Lösung (ANDREASCH, *M.* **18**, 66). Beim Kochen von Citraconsäure mit Ammoniumbisulfit (A.). — $Ba_3(C_5H_5O_7S)_2$. Amorpher, weisser Niederschlag; enthält — aus Wasser durch Alkohol gefällt — $6H_2O$ oder $4H_2O$.

3. *Sulfoisopropylbernsteinsäure, {Sulfopimelinsäure} $C_7H_{12}O_7S + 3H_2O = (CH_3)_2C(SO_3H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + 3H_2O$ (*S. 905*). Krystalle. Schmelzp.: gegen 167° unter Zersetzung (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* **26**, 2046). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Eisessig, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Verliert bei 100° $2H_2O$. Zerfällt im Vacuum bei 160—170° in Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, SO_2 und H_2O.

S. 905, Z. 8 v. o. statt: „Sulfocamphersäure" lies: „Sulfocamphylsäure".

4. *Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 905*).

2. *Sulfocamphylsäure (*S. 905*). *Diese Säure hat die Zusammensetzung $C_9H_{14}SO_5 + 3H_2O$. Der Artikel ist daher hier zu streichen. Vgl. darüber S. 462—463. Ueber wirkliche Sulfocamphersäure $C_{10}H_{16}O_7S$ siehe unten.*

***Verbindung** $C_9H_{12}O_2$ (*S. 905*). *Dieser Artikel ist hier zu streichen. Vgl. darüber S. 217: Camphylsäuren.*

3. Sulfocamphersäure $C_{10}H_{16}O_7S = \begin{matrix} (HO_3S.CH_2)(CH_3)C\text{———}CH.CO_2H \\ | \quad\quad >CH_2 \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$?. *B.* Durch Oxydation von α-bromcamphersulfonsaurem Ammonium mit ammoniakalischer Permanganatlösung (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **71**, 8). — Dünne, krystallwasserhaltige Tafeln.

Sehr leicht löslich in heissem Wasser, schmilzt wasserfrei bei 188° unter Uebergang in das Anhydrid. Kann durch Ersatz der Sulfogruppe gegen Brom in π-Bromcamphersäure übergeführt werden. — $C_8H_{13}(CO_2H)_2SO_3NH_4$. Dünne, vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Alkohol. — $C_8H_{13}(CO_2H)_2SO_3.K$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Bleisalz ist leicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_6S = SO_3H.C_8H_{13}<{CO \atop CO}>O$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid (L., K., *Soc.* **71**, 11). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 220—222°.

Sulfochlorid des Camphersäureanhydrids $C_{10}H_{13}O_5ClS = SO_2Cl.C_8H_{13}<{CO \atop CO}>O$. *B.* Durch Behandlung der Sulfocamphersäure mit Phosphorpentachlorid (L., K., *Soc.* **71**, 11). — Orthorhombische Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 184—185°. Giebt beim Erhitzen π-Chlorcamphersäureanhydrid und SO_2.

Sulfobromid des Camphersäureanhydrids $C_{10}H_{13}O_5BrS = SO_2Br.C_8H_{13}<{CO \atop CO}>O$. *B.* Durch Behandlung von Sulfocamphersäure mit Phosphorpentabromid (L., K., *Soc.* **71**, 11). — Kleine, glänzende Prismen. Schmelzp.: 169—171° unter Zersetzung. Beim Erhitzen entweicht SO_2 und es entsteht π-Bromcamphersäureanhydrid (Schmelzp.: 155—156°).

XXVI. *Selenderivate der Säuren (*S. 905—906*).

2. *Selenderivate der Glykolsäure (*S. 906*).

***Selendiglykolsäure** $C_4H_6O_4Se = Se(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 906*). Elektrische Leitfähigkeit: Lovén, *Ph. Ch.* **19**, 456).

Diäthylselenitin $C_6H_{14}O_3Se = (C_2H_5)_2Se(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Bromid $C_6H_{13}O_2BrSe$ entsteht durch Zusammenbringen von Aethylselenid $(C_2H_5)_2Se$ und Bromessigsäure (Carrara, *G.* **24** II, 174). Man zerlegt das Bromid durch Ag_2O. — Zerfliessliche Krystalle. Reagirt sauer. Elektrisches Leitvermögen: Carrara, Rossi, *R. A. L.* [5] **6** II, 212. — $(C_6H_{13}O_2SeCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Prismen. — $C_6H_{13}O_2SeBr$. Zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 74°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

XXVII. *Aldehyde (*S. 906—968*).

B. Die Alkalisalze primärer Nitrocarbüre $C_nH_{2n+1}.CH_2.NO_2$ zerfallen beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in N_2O und Aldehyde (Nef, *A.* **280**, 267): $2CH_3.CHNO_2.Na + H_2SO_4 = 2CH_3.CHO + N_2O + H_2O + Na_2SO_4$. — Alkylirte Iminoderivate von Aldehyden entstehen aus Dialkylchloraminen und alkoholischem Kali (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 345): $(C_4H_9.CH_2)_2NCl + KOH = C_4H_9.CH:N.C_5H_{11} + KCl + H_2O$.

Viele Aldehyde können in Acetale sehr glatt mittels schwach HCl-haltiger Alkohole übergeführt werden, vgl. Fischer, Giebe, *B.* **30**, 3059.

α-Halogenaldehyde geben mit Hydroxylamin Glyoxime R.C(:N.OH).CH:N.OH (Hantzsch, Wild, *A.* **289**, 285).

Wie das Phenylhydrazin (*S. 909*), so treten auch andere organische Derivate des Diamids $NH_2.NH_2$ leicht mit Aldehyden zu Condensationsproducten zusammen, welche häufig mit Vortheil zur Charakterisirung und Abscheidung von Aldehyden dienen können; so das Semicarbazid $NH_2.CO.NH.NH_2$ (vgl. Thiele, *B.* **27**, 1918), das Semioxamazid $NH_2.CO.CO.NH.NH_2$ (Kerp, Unger, *B.* **30**, 589), das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid $OH.C_6H_4.O.CO.NH.NH_2$ (Einhorn, *A.* **300**, 136). Ueber Nachweis und Abscheidung durch p-Nitrophenylhydrazin $NO_2.C_6H_4.NH.NH_2$ s. Bamberger, *B.* **32**, 1806; Hyde, *B.* **32**, 1810.

Beim Kochen von Aldehyden mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung entstehen Carbonsäuren der Naphtochinoline (geeignet zum Nachweis und zur Abscheidung der Aldehyde) (Doebner, *B.* **27**, 352): $CH_3.CHO + CH_3.CO.CO_2H + C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_6<{C(CO_2H) \atop N:C(CH_3)}>CH + 2H_2O + H_2$.

Die Aldehyde der Fettreihe liefern bei der Condensation mit Malonester durch Amine oder NH_3 vorwiegend Alkyliden-Bismalonester (Knoevenagel, *B.* **31**, 2587).

*Reactionen auf Aldehyde (*S. 910*). 3. *Schiff'sche Aldehydreaction (*S. 910*). Statt des Fuchsins können einige Homologe des Fuchsins, dagegen nicht Säurefuchsin, und nicht die am Stickstoff mehrfach substituirten Fuchsine verwendet werden (Cazeneuve,

Bl. [3] **17**, 196, 998; vgl. indess LEFÈVRE, *Bl.* [3] **17**, 535). Nach v. BITTÒ (*Fr.* **36**, 374) tritt die Reaction immer bei aliphatischen Aldehyden und bei denjenigen aliphatischen Ketonen ein, welche das Carbonyl einerseits an Methyl gebunden enthalten. — 7. Die Aldehyde geben beim Schichten ihrer Lösungen mit nitrosefreier Schwefelsäure und Phenolen charakteristische Färbungen; mit β-Naphtol sind diese meist gelb mit grünlicher Fluorescenz (Empfindlichkeit $^1/_{200000}$), mit Hydrochinon orange (BARBET, JANDRIER, *C.* **1897** II, 226). — 8. Beim Vermischen mit der wässerigen oder alkoholischen 0,5 bis 1,0%igen Lösung eines salzsauren Metadiamins beginnt nach einigen Minuten intensive grüne Fluorescenz aufzutreten (v. BITTÒ, *Fr.* **36**, 369). — 9. Bei Zusatz von wässerigen oder alkoholischen Lösungen vieler Aldehyde zu einer Lösung von Pyrogallussäure und Natriumbisulfit in Wasser findet eine Beschleunigung der Entwickelung des Bildes einer belichteten photographischen Platte statt. Diese Reaction kann zum Nachweis der Aldehydfunction benutzt werden. Durch dieselbe lässt sich Methanal in einer Verdünnung von $^1/_{25000}$, Aethanal in einer Verdünnung von $^1/_{15000}$ noch nachweisen (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **19**, 134).

S. 910, Z. 26 v. o. statt: „Bitts" lies: „v. Bittò".

Bildungswärme der Aldehyde: BERTHELOT, *A. ch.* [7] **6**, 59.

A. *Aldehyde $C_nH_{2n}O = C_nH_{2n+1}.CHO$ (*S. 910—957*).

I. *Ameisensäurealdehyd, Formaldehyd, Methanal CH_2O = H.CHO (*S. 910*). *V.* Im Holzrauch: PASQUALIS, *C.* **1897** II, 1012. — Ueber das Vorkommen in den grünen Theilen der Pflanzen vgl.: POLLACCI, *C.* **1899** II, 881. — *B.* Beim Durchleiten von Trimethylen mit Luft durch ein glühendes Rohr (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 3067). Bei der Destillation von Chloressigsäure durch ein rothglühendes Rohr (GRASSI, CRISTALDI, *G.* **27** II, 502). Durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Kohlensäure in einer Lösung von Uranacetat und bei Gegenwart von Substanzen, die sich mit Formaldehyd verbinden (BACH, *C.* **1898** II, 42). Bei der Reduction von Kohlensäure in wässeriger Lösung mittels Palladiumwasserstoffs (B., *C. r.* **126**, 479). Aus gleichen Volumen von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Einwirkung elektrischer Effluvien (dunkle, elektrische Entladungen) im Ozonisator (DE HEMPTINNE, *C.* **1897** II, 1045; LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 136). Beim Erhitzen von Oxymethylphtalimid (SACHS, *B.* **31**, 1227, 1231). Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylanilinoxyd, neben anderen Producten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1899). Beim Diazotiren von o-Aminodimethylanilin, neben Monomethylanilin, Stickstoff und Farbstoffen (B., T., *B.* **32**, 1906).

Apparat zur technischen Darstellung: TRILLAT, D.R.P. 55176; *Frdl.* **II**, 553.

Flüchtigkeit des Formaldehyds aus wässeriger Lösung: LEONARD, SMITH, RICHMOND, *C.* **1897** I, 958. Dichte der wässerigen Lösungen des reinsten, käuflichen Präparats: DAVIS, *C.* **1897** II, 342. Thermochemisches: DÉLÉPINE, *C. r.* **124**, 816, 1528; *Bl.* [3] **17**, 849; *A. ch.* [7] **15**, 530.

Nachweis. Bei $^1/_2$ Minute langem Kochen von 1 Vol. Formaldehydlösung mit 1 Vol. Natronlauge von 40—50%, der vorher 5% Resorcin zugesetzt werden, erfolgt Rothfärbung (colorimetrische Bestimmung) (LEBBIN, *C.* **1897** I, 270). Verdünnte Formaldehydlösungen geben mit etwas Phloroglucin und Salzsäure bald weissliche Trübung, welche sich allmählich zu hellrothen dicken Flocken verdichtet (COUNCLER, vgl. WEBER, TOLLENS, *A.* **299**, 317). Zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich auch das in Wasser schwer lösliche Condensationsproduct mit Dimethylhydroresorcin (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 370). Nachweis durch Condensation mit Dimethylanilin: TRILLAT, *Bl.* [3] **9**, 305. Eine Lösung eines Kryställchens Morphinchlorhydrat in 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) nimmt beim Eintauchen eines mit ganz verdünnter Formaldehydlösung befeuchteten Glasstabes Purpurfärbung an, die in Indigoblau übergeht (JORISSEN, *C.* **1898** I, 637). Wässerige Lösungen des Formaldehyds bezw. Paraformaldehyds geben mit Codeïn und Schwefelsäure eine charakteristische Violettfärbung (POLLACCI, *C.* **1899** II, 881). 15 ccm einer Formaldehydlösung mit 1 ccm einer verdünnten Phenylhydrazinlösung, dann mit einigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung und endlich mit conc. Natronlauge versetzt, geben eine Blaufärbung, welche nach langer Zeit in Roth übergeht. Formaldehyd mit Phenylhydrazinchlorhydrat, dann mit Eisenchlorid, endlich mit conc. Salzsäure versetzt, giebt eine Rothfärbung, welche später in Orangeroth übergeht (RIMINI, *C.* **1898** I, 1152). Beim Erwärmen mit $\alpha\alpha$-Methylphenylhydrazin und Salzsäure entsteht dunkelgrüne Färbung (GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 1473). Nachweis als p-Nitrophenylhydrazon: BAMBERGER, *B.* **32**, 1807). Nachweis und Trennung von anderen Aldehyden mittels p-Dihydrazinodiphenyl: NEUBERG, *B.* **32**, 1961.

Nachweis in Nahrungsmitteln: JEAN, *C.* **1899** I, 641.

Bestimmung. Nach BROCHET, CAMBIER (*Fr.* **34**, 623) versetzt man mit salzsaurem Hydroxylamin und titrirt die frei gewordene Salzsäure. — Nach ROMYN (*Fr.* **36**, 19) versetzt man mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung und starker Natronlauge, säuert dann mit HCl an und titrirt das überschüssige freie Jod $3CH_2O + J_6 = 2CHJ_3 + CH_2O_2 + H_2O$. Andere Aldehyde dürfen dabei nicht vorhanden sein. Ist dieses der Fall, so versetzt man die Formaldehydlösung mit Cyankalium (1 Thl. KCN, 150 Thle. Wasser), giesst das Gemisch in $^1/_{10}$ n-Silberlösung, die mit wenig HNO_3 angesäuert ist, und titrirt den Ueberschuss des Silbers mit NH_4SCN. 1 Mol.-Gew. Formaldehyd bindet 1 Mol.-Gew. KCN (ROMYN). — Man digerirt 5 ccm der Formaldehydlösung $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade mit 1 g $KClO_3$, einigen Grammen Salpetersäure und 50 ccm einer $^1/_{10}$ n-Silberlösung und titrirt das überschüssige Silber durch $^1/_{10}$-Rhodanammonlösung zurück (GRÜTZNER, *C.* **1897** I, 204): $3CH_2O + HClO_3 + AgNO_3 = 3CH_2O_2 + HNO_3 + AgCl$. ORCHARD (*C.* **1897** I, 441) kocht mit ammoniakalischer Silberlösung. — Bestimmung durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und Zurücktitriren des nicht neutralisirten Alkali: BLANK, FINKENBEINER, *B.* **31**, 2979; **32**, 2141. — Bestimmung als Anilid: KLAR, *Fr.* **35**, 116. — Bestimmung von freiem und gebundenem Formaldehyd als Formaldehyd-Phloroglucid: CLOWES, TOLLENS, *B.* **32**, 2841. — Bestimmung kleiner Mengen: NICLOUX, *Bl.* [3] **17**, 839.

Formaldehyd wirkt antiseptisch (LÖW, *J. pr.* [2] **33**, 350. TRILLAT, *C. r.* **114**, 1278; **119**, 563. BERLIOZ, TRILLAT, *C. r.* **115**, 290). Ueber seine Anwendung als Desinfectionsmittel vgl. u. A.: ARONSON, *C.* **1897** II, 425. SYMANSKI, *C.* **1898** II, 863. PEERENBOOM, *C.* **1898** II, 931. HESS, *C.* **1898** II, 1275. Theorie und Praxis der Formaldehyd-Desinfection: RUBNER, PEERENBOOM, *C.* **1899** I, 943. Ueber Wohnungsdesinfection durch Formaldehyd vgl. FLÜGGE, *C.* **1899** I, 441. „Formalin-Desinfections-Apparate": GILLIARD, MONNET, CARTIER, D.R.P. 91 712; *C.* **1897** II, 157. Soc. anon. PICTET, D.R.P. 88 394, 91 396; *B.* **29** Ref., 890; *C.* **1897** II, 455. Chem. Fabrik SCHERING, *Ch. Z.* **21**, 669; D.R.P. 96 671, 102 074; *C.* **1898** II, 76; **1899** I, 1176. Desinfection mittels Formaldehyds durch Zerstäuben einer mit Glycerin versetzten Formaldehydlösung: WALTHER, SCHLOSSMANN, *J. pr.* [2] **57**, 173, 512.

Verwendung des Formaldehyds zur quantitativen Bestimmung des Ag im AgCl, AgBr, AgJ und Ag.SCN vgl. VANINO, *B.* **31**, 3136.

Ueber die Natur der Lösungen des Formaldehyds s. S. 467. Thermochemisches Verhalten beim Verdünnen conc. Lösungen, sowie bei Einwirkung von KOH: DELÉPINE, *C. r.* **124**, 1454. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 676. Formaldehyd wird in wässeriger (30%iger) Lösung bei Zusatz von Platinschwamm von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu CO_2 oxydirt. Beim Erhitzen von Formaldehydlösung mit Luft auf 100° wird kein O absorbirt (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 938). Formaldehyd wird durch Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lösung zu Ameisensäure oxydirt; Einfluss der Temperatur, des Lichtes, der Säuren und der Basen auf den Verlauf der Oxydation: KASTLE, LOEVENHART, *Am. Soc.* **21**, 262. {Verhalten von Formaldehyd gegen HCl (. . . .); LÖSEKANN, *B.* **24** Ref., 196}, vgl. MERCKLIN, LÖSEKANN, D.R.P. 57 621, *Frdl.* **III**, 7. Condensation durch Kalk bei höherer Temperatur: LÖW, *Ch. Z.* **23**, 566. Formaldehyd verbindet sich mit Diamid zu Formalazin $C_2H_4N_2$ (s. Spl. zu Bd. I, S. 968); mit Cyanammon entsteht Methylenaminoacetonitril $CH_2:N.CH_2.CN$ (s. Spl. zu Bd. I, S. 1462). Liefert mit Nitromethan und wenig $KHCO_3$ den Alkohol $C(NO_2)(CH_2.OH)_3$ (S. 99). Mit Nitroäthan + $KHCO_3$ entsteht $CH_3.C(NO_2)(CH_2.OH)_2$ und mit 2-Nitropropan: $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2(OH)$. Condensation des Formaldehyds mit Malonsäurediäthylester: HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 339. Formaldehyd wirkt auf Substanzen (spec. der Zuckergruppe), die mehrere OH-Gruppen enthalten, im Allgemeinen so ein, dass bei den Alkoholen mit einer geraden Anzahl von Hydroxylen alle Hydroxylwasserstoffe durch Methylen ersetzt werden, bei einer ungeraden Zahl von OH-Gruppen alle bis auf einen. Carboxylgruppen scheinen den Eintritt von Methylen zu erschweren; so lässt sich z. B. in Weinsäure der CH_2-Rest nur sehr schwer einführen. Auch alle zur Gruppe der Schleimsäure gehörigen Verbindungen nehmen weniger Methylen auf, als obiger Regel entspricht (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2510, 2513). Auf Aldehyde oder ketonartige Stoffe wirkt Formaldehyd in Gegenwart von Kalk (Baryt) derart ein, dass die Wasserstoffatome, welche an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom haften, durch $CH_2.OH$-Gruppen ersetzt werden und gleichzeitig die Carbonylgruppe zur Carbinolgruppe reducirt wird (TOLLENS, *A.* **276**, 82). Einwirkung auf zweisäurige Basen s. ESCHWEILER, D.R.P. 80 520; *Frdl.* **IV**, 30; BISCHOFF, *B.* **31**, 3248.

S. 911, Z. 30 v. o. statt: „Kraul" lies: „Kraut".

S. 911, Z. 34—39 v. o. die Worte: „Die frisch bereitete . . . bis . . . und Aether unlöslich ist." sind zu streichen.

Verdünnte wässerige Lösungen enthalten den Formaldehyd in der Molekulargrösse CH_2O und erleiden beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen keinerlei Veränderung (Tollens, Mayer, *B.* **21**, 1571, 3503). Wird die Lösung hingegen durch freiwillige Verdunstung oder durch Eindampfen stark concentrirt, so füllt sie sich mit weichen, flockigen Ausscheidungen an; die davon abgegossene Lösung enthält der kryoskopischen Untersuchung (T., M.; vgl. auch Kraut, Eschweiler, Grossmann, *A.* **258**, 103) zufolge einen condensirten oder polymerisirten Formaldehyd. Die aus der conc. Lösung abgeschiedene Masse zeigt nach dem Trocknen die Zusammensetzung $(CH_2O)_n.H_2O$ (n = etwa 6—8); vgl. Lösekann, *Ch. Z.* **14**, 1408; Delépine, *C. r.* **124**, 1526; *A. ch.* [7] **15**, 550. Diese amorphe, schwach nach Formaldehyd riechende und in warmem Wasser allmählich lösliche Substanz ist der Paraformaldehyd des Handels. Verbrennungswärme desselben: Delépine. Durch Erhitzen im HCl-Strom entsteht aus Paraformaldehyd symm. Dichlormethyläther (S. 108) und Chlormethylalkohol (S. 78) $ClCH_2.OH$ (Grassi, Maselli, *G.* **28** II, 484).

* **Oxymethylen (Metaformaldehyd),** „Trioxymethylen" $(CH_2O)_x$ (*im Hptw. Bd. I, S. 911 als Trioxymethylen bezeichnet*). *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Paraformaldehyd (L., *Ch. Z.* **14**, 1408). — Verbrennungswärme: 4095,88 Cal. pro Gramm (Delépine, *C. r.* **124**, 1526). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 676. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 130—150° vollständig in Formaldehyd CH_2O über (T., M., *B.* **21**, 1571). Giebt bei Einwirkung von Cl im zerstreuten Licht und bei gelinder Wärme Kohlenoxyd. Durch Einwirkung von Brom wird im zerstreuten Licht bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entwickelt (Brochet, *Bl.* [3] **17**, 222; *A. ch.* [7] **10**, 313). In der Kälte erzeugt HBr-Gas s-Dibrommethyläther. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entsteht Methylensulfat CH_2O_4S (s. u.) (D., *C. r.* **129**, 831).

Trioxymethylenhydrat (Dioxymethylal) $C_3H_8O_4 = HO.CH_2.O.CH_2.O.CH_2.OH$. *B.* Aus Paraformaldehyd erhält man durch Lösen in 95%iger Essigsäure und Fractioniren des Gemisches eine Fraction vom Kp: 103,5—104°, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine gelatinöse Masse darstellt und etwa die Zusammensetzung $2C_3H_8O_4 + 11C_2H_4O_2$ besitzt; hieraus entsteht durch Zersetzung mit Wasser das Trioxymethylenhydrat (Grassi, Maselli, *G.* **28** II, 481). — Schmelzp.: 107—110°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Wird durch HCl in Eisessiglösung in Dichlormethylal (s. u.) verwandelt. Die Dampfdichtebestimmung bei 140—145° passt zu der Formel $C_3H_8O_4$. Die kryoskopische Bestimmung in Ameisensäure und Essigsäure giebt viel niedrigere Werthe.

Trioxymethylenacetat $C_7H_{12}O_6 = CH_3.CO.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Chlormethylalkohol (S. 78) und geschmolzenem Natriumacetat (Grassi, Maselli, *G.* **28** II, 493). — Kp: 245—246°.

* **Methylendimethyläther, Methylal** $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$ (*S. 912*). *B.* Aus Monochlormethyläther durch Zink (Fileti, de Gaspari, *G.* **27** II, 293). — *Darst.* Man übergiesst feingepulverten Paraformaldehyd mit der 2½-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure und erwärmt 12—15 Stunden auf 100° (Fischer, Giebe, *B.* **30**, 3054). Man vermischt käufliche Formaldehydlösung mit der 1½-fachen Menge 2%iger methylalkoholischer Salzsäure und fügt ein der Formaldehydlösung gleiches Quantum gekörntes $CaCl_2$ hinzu; nach 15 Stunden destillirt man ab und fractionirt. Ausbeute: 75% der Theorie (F., G.). — Kp: 45,5°. D^{15}_4: 0,872. n: 1,356 (Favre, *Bl.* [3] **11**, 1096). $D^{18,2}$: 0,8621. Kp_{750}: 41,5°. $n_D^{18,2}$: 1,35397 (Brühl, *B.* **30**, 159). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 675. Wird von HJ-Gas in der Wärme leicht zerlegt in CH_3J und Oxymethylen (Lippert, *A.* **276**, 162).

Chlormethylal $C_3H_7O_2Cl = CH_2Cl.O.CH_2.O.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Methylal, im Schatten und unter Abkühlen (Sonay, *Bl.* [3] **11**, 416). — Heftig riechendes Oel, das an der Luft raucht. Kp: 95°. $D^{12,8}$: 1,3053. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Formaldehyd, aber keine Ameisensäure. Natriummethylat erzeugt Formaldehyd.

Dichlormethylal $C_3H_6O_2Cl_2 = CH_2(O.CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Chloriren von Chlormethylal an der Sonne oder in der Hitze (Sonay). Trioxymethylenhydrat (s. o.) wird in Essigsäure suspendirt, mit HCl gesättigt und dann auf Eis gegossen (Grassi, Maselli, *G.* **28** II, 489). — Heftig riechendes Oel. Kp: 127° (S.). Kp: 102—104° (G., M.). $D^{15,9}$: 1,4803. Beständig gegen Destillation bei Abwesenheit von Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre entsteht nur Methanal. Wird durch trockenes Natriumacetat unter Abspaltung von Formaldehyd in den Essigester des Dioxydimethyläthers $O(CH_2O.CO.CH_3)_2$ (S. 469) übergeführt.

Trichlormethylal $C_3H_5O_2Cl_3 = CHCl_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$. *B.* Durch Chloriren von Dichlormethylal an der Sonne (Sonay, *Bl.* [3] **11**, 1149). — Kp: 143—145°.

Tetrachlormethylal $C_3H_4O_2Cl_4$. *B.* Wie bei Trichlormethylal (Sonay). — Nädelchen.

Schmelzp.: 67—68°. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen C_2Cl_6, Formaldehyd und Ameisensäure.

* **Methylendiäthyläther** $C_5H_{12}O_2 = CH_2(OC_2H_5)_2$ (*S. 912*). Löslichkeit in Wasser: vgl. Favre, *Bl.* [3] **11**, 1096.

Methylendichlordiäthyläther $C_5H_{10}O_2Cl_2 = CH_2(O.CH_2.CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chlormethylchloräthyläther $CH_2Cl.O.CH_2.CH_2Cl$ und 2-Chloräthanol(1) (Henry, *Bl.* [3] **13**, 592; *B.* **28** Ref., 851). — Flüssig. Kp: 218—219°. $D^{10,5}$: 1,2406.

* **Methylendi-norm.-Propyläther** $C_7H_{16}O_2 = CH_2(OC_3H_7)_2$ (*S. 912*). Vgl.: Favre, *Bl.* [3] **11**, 881.

Methylendichlordipropyläther $C_7H_{14}O_2Cl_2 = CH_2(O.CH_2.CH_2.CH_2Cl)_2$. *B.* Man sättigt ein abgekühltes Gemisch aus Methanal und $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$ mit HCl-Gas und behandelt das Product mit $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$ (Henry). — Flüssig. Kp: 255—258°. $D^{3,3}$: 1,1631.

Methylendiallyläther $C_7H_{12}O_2 = CH_2(O.C_3H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Oxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Allylalkohol, unter Zusatz von 2% sublimirtem $FeCl_3$ (Trillat, Cambier, *Bl.* [3] **11**, 757). — Flüssig. Kp: 138—139°. D^{14}: 0,8948.

Methylenäthylenäther, Glykolformal $C_3H_6O_2 = CH_2<\begin{matrix}O.CH_2\\ \vdots \\ O.CH_2\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus Oxymethylen, Aethylenglykol und 2% $FeCl_3$ (wasserfrei) auf 100° (Trillat, Cambier, Henry, *Bl.* [3] **13**, 591). — *Darst.* Durch Erhitzen von 100 g Glykol, 50 g 40%igem Formaldehyd und 50 g syrupöser Phosphorsäure auf dem Wasserbade und Destillation mit Wasserdampf (Verley, *Bl.* [3] **21**, 275). — Aether- und pfefferartig riechendes Oel. Kp_{750}: 78°. D^3: 1,0828 (H.). Mit Wasser mischbar.

2,2-Dimethylpropandiol-Formal $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.O\end{matrix}>CH_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 5 g 2,2-Dimethylpropandiol mit 3½ g Formaldehydlösung von 40% und 5 ccm Salzsäure (D: 1,19) (Apel, Tollens, *A.* **289**, 44). — Oel. Kp: 126°.

Methylenglycerin (Glycerinmonoformal) $C_4H_8O_3 = OH.CH<\begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.O\end{matrix}>CH_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 50 g Glycerin mit 60 g conc. Salzsäure und 75 g Formaldehydlösung von 40%. Man versetzt mit Pottasche und extrahirt mit Aether (Schulz, Tollens, *B.* **27**, 1894; *A.* **289**, 29). Durch Sättigen bei 0° eines Gemenges aus 50 g Glycerin und 50 g Formaldehydlösung von 40% mit HCl-Gas (S., T.). — Flüssig. Kp: 193°.

Glycerinmonochlorhydrinformal $C_4H_7O_2Cl = CH_2<\begin{matrix}O.CH.CH_2Cl\\ \vdots \\ O.CH_2\end{matrix}$. *Darst.* 50 g Monochlorhydrin, 100 g 40%ige Formaldehyd-Lösung und 50 g Phosphorsäure werden erhitzt und dann im Oelbade destillirt (Verley, *Bl.* [3] **21**, 276). — Leicht bewegliche, rumartig riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 126°. D_0: 1,279.

Erythritdiformal, Dimethylenerythrit $C_6H_{10}O_4 = C_4H_6O_4(CH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Erythrit mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% und conc. Salzsäure (Schulz, Tollens, *A.* **289**, 27). Man extrahirt das Product mit $CHCl_3$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97—98°. Inactiv.

Pentaerythritdiformal $C_7H_{12}O_4 = C_5H_8O_4(CH_2)_2$. *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Pentaerythrit mit 1 Thl. conc. Salzsäure und 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% (Schulz, Tollens, *B.* **27**, 1894; *A.* **289**, 28). Man extrahirt mit Aether. — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 50°. Sehr leicht löslich in Wasser. Inactiv.

Adonitdiformal $C_7H_{12}O_5 = OH.C_5H_7O_4(CH_2)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Adonit mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% und conc. Salzsäure (Schulz, Tollens, *B.* **27**, 1893; *A.* **289**, 24). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145°. Sublimirbar. Inactiv. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether.

Rhamnitdiformal $C_8H_{14}O_5 = OH.C_6H_9O_4(CH_2)_2$. *B.* Man erwärmt gleiche Mengen Rhamnit mit Formaldehyd (40%) und Salzsäure (D: 1,19) und bringt die Masse über Schwefelsäure und Kalk (Weber, Tollens, *A.* **299**, 321). — Nadeln (aus heissem Wasser bezw. durch Sublimation). Schmelzp.: 138—139°. 1 Thl. löst sich in 19,2 Thln. Wasser von 11°, in 5 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in absolutem Alkohol, und Aether. $[\alpha]_D$: + 8,86° bis + 9,12° in ca. 2½%iger wässeriger Lösung.

Mannittriformal $C_9H_{14}O_6 = C_6H_8O_6(CH_2)_3$. *B.* Bei ¾-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Mannit und 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% mit 1 Thl. reiner Salzsäure (D: 1,18) (Sch., T., *B.* **27**, 1892; *A.* **289**, 21). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol von 50%). Schmelzp.: 227°. Sublimirbar. 100 Thle. der Lösung in $CHCl_3$ halten ca. 4 Thle. Recht schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Für die Lösung von 1,2267 g in 20 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: —103,87°.

Dulcitdiformal $C_8H_{14}O_6 = (OH)_2C_6H_8O_4(CH_2)_2$. *B.* Durch Lösen von Dulcit (10 g) in Formaldehyd (20 g; 40%ig) unter Erwärmen und Einleiten von HCl-Gas unter Kühlung (WEBER, TOLLENS, *A.* **299**, 318). — Schmelzp.: 244—245°. Löslich in 42 Thln. Wasser von 4°. Optisch inactiv. Enthält noch zwei Hydroxylgruppen, wie sich aus der Bildung von Dimethylendulcit-Diacetat und -Dibenzoat ergiebt.

Diacetat des Dulcitdiformals $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_8O_4(CH_2)_2(C_2H_3O_2)_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol und etwas Chloroform. Schmelzp.: 258—260° (W., T., *A.* **299**, 320).

Sorbittriformal $C_9H_{14}O_6 = C_6H_8O_6(CH_2)_3$. *B.* Analog dem Mannittriformal (SCHULZ, TOLLENS, *B.* **27**, 1893; *A.* **289**, 23). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 206°. Für die Lösung von 0,5160 g in 20 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: — 30,3°. 100 Thle. $CHCl_3$ lösen ca. 4 Thle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anhydroenneaheptitdiformal $C_{11}H_{18}O_6 = C_9H_{14}O_6(CH_2)_2$. *B.* Entsteht in zwei Modificationen beim Erwärmen von Anhydroenneaheptit mit Formaldehydlösung und conc. Salzsäure (APEL, WITT, *A.* **290**, 153). — a) Tafeln. Schmelzp.: 206°. b) Nadeln. Schmelzp.: 165°. Beide liefern mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dasselbe Acetat $C_{13}H_{20}O_7 = C_{11}H_{17}O_6.C_2H_3O$ (Schmelzp.: 107°).

Methylensulfat (Schwefelsäuremethylal) $CH_2O_4S = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>SO_2$. *Darst.* Trockenes Oxymethylen wird in kleinen Portionen zu rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) gegeben, bis die Säure nicht mehr raucht (DELÉPINE, *C. r.* **129**, 831). — Weisses, geruchloses Pulver. Schmelzp.: ca. 155° (unter Entwickelung von SO_3, CO und SO_2). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, löslich in Aceton, schwer in siedendem Paraldehyd. Molekulare Verbrennungswärme: 141,5 Cal. Beim Erhitzen mit Alkoholen auf 60—70° entstehen das Formal und der Schwefelsäureester des betreffenden Alkohols.

Verbindung $(C_5H_6O)_n$. *B.* Beim Erhitzen von Methylensulfat auf 200° (Rohr) (DELÉPINE, *C. r.* **129**, 832).

Formaldehydäthylacetat $C_5H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus Chlormethyläthyläther und Natriumacetat (DE GASPARI, *G.* **27** II, 297). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch, schwerer als Wasser. Kp: 130—131°.

Essigsäureester des Dioxydimethyläthers $C_6H_{10}O_5 = O(CH_2.O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Dichlormethylal (S. 467) und geschmolzenem Natriumacetat (neben Formaldehyd) (GRASSI, MASELLI, *G.* **28** II, 491). — Kp: 208—209°.

Methanallactat, Methylenlactat $C_4H_6O_3 = CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-}{CO_2}>CH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Milchsäure mit Oxymethylen (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 383, 995). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt gegen — 28°. Kp_{751}: 153° bis 154°. $D^{2,5}$: 1,1974. Wird von NH_3 in Milchsäureamid und Hexamethylenamin zerlegt.

Methylen-1-α-Oxybutyrat $C_5H_8O_3 = C_2H_5.CH.CO_2$ / $O—CH_2$. Kp: 108°. D^{15}: 1,109. n_D: 1,4199. $[\alpha]_D$: — 5,9° (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 496).

Trimethylendisaccharin $C_{15}H_{20}O_{10} = C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$. *B.* Durch Erwärmen gleicher Theile von Saccharin, Formaldehydlösung (40%) und Salzsäure (D: 1,19) (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2513; *A.* **299**, 333). — Weisse Masse bezw. Täfelchen aus Aceton. Schmelzp.: 139—140°. Löst sich in 1020 Thln. Wasser von 20°, in ca. 90 Thln. Wasser von 100°, leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. $[\alpha]_D$: — 22,90° in Aceton.

Methylenrhamnonsäurelacton $C_7H_{10}O_5 = C_6H_8(CH_2)O_5$. *B.* Aus Rhamnonsäurelacton (30 g) durch vorsichtiges Erwärmen mit Formaldehyd (30 g; 40%ig) und conc. Salzsäure (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2512; *A.* **299**, 323). — Mikroskopisch sechsseitige Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 178—180°. $[\alpha]_D$: — 85,4° in ca. 4%iger wässeriger Lösung. Färbt sich beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge gelb. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Reagirt sauer. Wird durch schwache Basen nicht verändert, durch starke Basen leicht zersetzt. Mit der berechneten Menge NaOH resultirt das Natriumsalz der Methylenrhamnonsäure $C_7H_{11}O_6Na$ (Krystalle).

Methylenweinsäure $C_5H_6O_6 + {}^1/_2H_2O = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.CH.CO_2H}{O.CH.CO_2H} + {}^1/_2H_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit Formaldehydlösung und Salzsäure auf 150° in geringer Ausbeute (HENNEBERG, TOLLENS, *A.* **292**, 54; WEBER, T., *B.* **30**, 2513; *A.* **299**, 335). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 138—140°.

DimethylenäthergIykonsäure $C_8H_{12}O_7 = C_6H_8(CH_2)_2O_7$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 110° von 1 Thl. glykonsaurem Calcium mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% und 1 Thl. Salzsäure von 38% oder von Glykonsäure (aus 50 g Calciumsalz) mit 35 g Formaldehydlösung von 40% und 30 g Salzsäure (HENNEBERG, TOLLENS, *A.* **292**, 32). — Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 220°. Für 0,2447 g, in 30 ccm Wasser gelöst, ist $[\alpha]_D$:

+ 41,1°. Löslich in 117,7 Thln. Wasser bei 13°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$. — Salze: HENNEBERG, TOLLENS, *A.* **292**, 35. $NH_4.C_8H_{11}O_7 + 2H_2O$. Krystalle. Giebt sehr leicht NH_3 ab. — Na.$\bar{A}$ + 1½ (oder 2?) H_2O. Lange Nadeln. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Derbe Krystalle. — Mg.$\bar{A}_2$ + 6H_2O. Pulver. — Ca.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Krystallinisch. — Sr.$\bar{A}_2$ + 7H_2O. Nädelchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Oktaëder. Wird durch Alkohol amorph gefällt. — Zn.$\bar{A}_2$ + 3½ (oder 3?) H_2O. Mikroskopische Blättchen. — Pb.$\bar{A}_2$ + 3H_2O. Amorph (?). — Cu.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Hellblaue, mikroskopische Nadeln.

Dimethylen-α-Glykoheptonsäure $C_9H_{14}O_8 = C_7H_{10}(CH_2)_2O_8$. *B.* Die Salze entstehen aus dem Lacton (s. u.) (WEBER, TOLLENS, *A.* **299**, 331). — $Na.C_9H_{13}O_8$. Feine Nadeln aus Wasser. — $K.C_9H_{13}O_8$. Tafeln.

Anhydrid, Dimethylen-α-Glykoheptonsäurelactone $C_9H_{12}O_7 = C_7H_8(CH_2)_2O_7$. *B.* Aus α-Glykoheptonsäurelacton und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2512; *A.* **299**, 328). — α-Verbindung. Feine Nadeln. Schmelzp.: gegen 280°. $[\alpha]_D$: (ca.) — 69,5°. Löslich in ca. 600 Thln. Wasser. — β-Verbindung. Schmelzp.: gegen 230°. $[\alpha]_D$: ca. — 101°. Leichter löslich.

Methylenzuckersäure $C_7H_{10}O_8 = C_6H_8(CH_2)O_8$. *B.* Siehe unten das Anhydrid (HENNEBERG, TOLLENS). — Salze: H., T., *A.* **292**, 45. $(NH_4)_2.C_7H_8O_8 + H_2O$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 100° unter Aufschwellen. — $Na_2.\bar{A}$ + 2½H_2O. Seideglänzende Schüppchen (aus Alkohol). — $K_2.\bar{A}$ + H_2O. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Mg.$\bar{A}$ + H_2O (?). Pulver. — Ca.$\bar{A}$ + H_2O. Mikroskopische Täfelchen. Schwer löslich in Wasser. — Sr.$\bar{A}$ + 4H_2O. Charakteristische, mikroskopische Sechsecke. — Ba.$\bar{A}$ + 4H_2O. — Zn.$\bar{A}$ + 3H_2O. Mikroskopische Plättchen. — Pb.$\bar{A}$. Niederschlag. — Cu.$\bar{A}$ + CuO + 2H_2O. Blaugrüne, glänzende Krystalle.

Anhydrid, Methylenzuckerlactonsäure $C_7H_8O_7 + H_2O$ = CO.CH(—O.CH_2.O—)CH.CH.CH (CO…O-Ring) (OH).CO_2H + H_2O. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen auf 110° von 20 g saurem, zuckersaurem Kalium mit 30 g Formaldehydlösung von 40% und 15 g Salzsäure (D: 1,18) (H., T., *A.* **292**, 40). Man lässt das Product einige Wochen über Kalk und Schwefelsäure stehen. — Lange Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 144—146°; 176—178° (wasserfrei). $[\alpha]_D$: + 119,5° (c = 2,375). Löslich in 41,7 Thln. Wasser bei 13° und in ca. 10 Thln. siedendem Wasser. Sehr beständig gegen Säuren. Spaltet beim Kochen mit Alkalien Formaldehyd ab.

Aethylester $C_9H_{12}O_7 + H_2O = C_7H_7O_7.C_2H_5 + H_2O$. Feine lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—194° unter Braunfärbung. Verliert bei längerem Trocknen über Schwefelsäure, rasch bei 100°, 1H_2O. Schwer löslich in Wasser.

Thioformaldehyd CH_2S. *Ueber Derivate desselben s. auch Dithiomethylenglykol, Hptw. Bd. I, S. 351 und Spl. dazu.*

Trimethylendisulfon (Aethylenmethylendisulfon) $C_3H_6O_4S_2 = \begin{matrix}CH_2.SO_2\\ \vdots \\ CH_2.SO_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Man erhitzt Aethylenmercaptan mit Formaldehyd und conc. Salzsäure und oxydirt das Product mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1129). — Rhombische Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 204—205°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Unverändert löslich in Vitriolöl. Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure (S. 133).

Dichlortrimethylendisulfon (Aethylen-Dichlormethylen-Disulfon) $C_3H_4O_4Cl_2S_2 = CCl_2<\begin{matrix}SO_2.CH_2\\ \vdots \\ SO_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme wässerige Lösung von Trimethylendisulfon (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1129). — Breite Spiesse. Schmelzp.: 222° bis 223° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

Dibromtrimethylendisulfon (Aethylendibrommethylendisulfon) $C_3H_4O_4Br_2S_2 = CBr_2<\begin{matrix}SO_2.CH_2\\ \vdots \\ SO_2.CH_2\end{matrix}$. Schmelzp.: 271° (unter Zersetzung) (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1130).

Tetramethylen-1,3-Disulfon $C_4H_8O_4S_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.SO_2\\ CH_2.SO_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Formaldehyd entstehenden öligen Tetramethylen-1,3-Disulfids mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1381). — Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmilzt oberhalb 300° unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$.

2,2-Dibromtetramethylen-1,3-Disulfon $C_4H_6O_4Br_2S_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>CBr_2$. *B.* Durch Zufügen von Bromwasser zur Lösung von Tetramethylen-1,3-Disulfon in wenig heissem Wasser (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1381). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 288°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$.

* **Methylthioformaldin** $C_4H_9NS_2 = (CH_2)_3S_2N.CH_3$ (*S. 914*). *B.* Beim Einleiten von trockenem H_2S in Trimethyltrimethylentriamin (Spl. zu Bd. I, S. 1151) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **9**, 120): $(CH_2:N.CH_3)_3 + 3H_2S = C_4H_9NS_2 + (NH_2.CH_3)_2.H_2S$.

2. *Acetaldehyd, Aethanal $C_2H_4O = CH_3.CHO$ (*S. 914—916*). *V.* Im Rohpetroleum zu etwa 0,001% (ROBINSON, *C.* **1899** I, 1065). — *B.* Aus $CO_2 + CH_4$ durch dunkle elektrische Entladung (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 137). Durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäure mit 7 Thln. Wasser auf 300° entstehen etwas Acetaldehyd und Paraldehyd (DESGREZ, *A. ch.* [7] **3**, 219). Beim Leiten von Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. conc. Schwefelsäure und 7 Vol. Wasser; die Reaction wird befördert durch Zusatz von etwas HgO (ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 48). Beim Kochen der Quecksilberacetylenverbindung $HgC:CHg + HgNO_3 + H_2O$ mit verdünnten Säuren (E., K.). Theoretisches über die Bildung aus Acetylen in Gegenwart von $HgCl_2$ oder $HgBr_2$: K. A. HOFMANN, *B.* **32**, 874.

Titrimetrische Bestimmung (durch schweflige Säure) geringer Mengen in alkoholischer Lösung: ROCQUES, *C. r.* **127**, 526, 764. Colorimetrische Bestimmung des Acetaldehyds: PAUL, *Fr.* **35**, 649.

Schmelzp.: —120,7° (LADENBURG, KRUEGEL, *B.* **32**, 1821). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 294. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 565, 672. Wärmeentwickelung beim Vermischen mit Wasser und wässerigem Ammoniak: BROWN, PICKERING, *Soc.* **71**, 774.

Beim Schütteln der wässerigen Lösung von Acetaldehyd mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Soda entsteht eine weisse Hg-Verbindung, welche mit Säuren wieder Acetaldehyd liefert (NEF, *A.* **298**, 317). Bei der Einwirkung von mit HNO_3 angesäuerter $Hg(NO_3)_2$-Lösung auf Acetaldehyd entsteht als weisser Niederschlag eine Verbindung $C_2Hg_2NO_4H$ (s. Spl. zu Bd. I, S. 1526) (K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 2213). Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Aldehyd und Benzoylchlorid, gelöst in absolutem Aether, entsteht Aldehydaldolbenzoat $C_{13}H_{16}O_4$ (Spl. zu Bd. II, S. 1153). Mit α-Bromisobuttersäureester und Zink entsteht Trimethyläthylenmilchsäureäthylester (S. 228, Nr. 18).

Nachweis von Aldehyd: Eine verdünnte Aldehydlösung ($^1/_{1000}$ bis $^1/_{25000}$) giebt bei Zusatz einiger Tropfen einer wässerigen Trimethylaminlösung und einiger Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung eine blaue Färbung, welche nach $^1/_4$ Stunde verschwindet (SIMON, *C. r.* **125**, 1105). Diese Reaction, welche von Ammoniak aufgehoben wird, zeigen Formaldehyd, Propionaldehyd, Aceton und viele andere Aldehyde sowie Ketone nicht. Sie rührt nach RIMINI (*C.* **1898** II, 277) von der Verunreinigung des Trimethylamins mit secundärer Base her. Alle aliphatischen secundären Amine geben diese Reaction.

Quecksilbersulfatverbindung $C_2H_4O_7SHg_3 = C_2H_4O.Hg<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.Hg}{O.Hg}>SO_4$. *B.* Durch Stehenlassen von Acetaldehyd mit schwefelsaurer Quecksilberoxydlösung (DENIGÈS, *C. r.* **128**, 429; *A. ch.* [7] **18**, 396). — Weisse Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Salzsäure wird Acetaldehyd regenerirt.

* **Paraldehyd** $(C_2H_4O)_3$ (*S. 916*). Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 294. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 676. Paraldehyd scheidet Jod aus seinen Verbindungen mit K, Na, Fe ab (WACHHAUSEN, *C.* **1897** I, 493).

* **Metaldehyd** $(C_2H_4O)_3$ (*S. 917*). Siedender Alkohol löst 1,8%, siedender Aether 0,5% (ZECCHINI, *G.* **22** II, 587). Schon bei mehrtägigem Erwärmen im Rohre auf 65° erfolgt zur Hälfte Umwandlung in Paraldehyd, wenig Acetaldehyd (FRIEDEL, *Bl.* [3] **9**, 385) und Tetraldehyd.

Tetraldehyd $(C_2H_4O)_4$. *B.* Entsteht neben Paraldehyd und wenig Aldehyd beim Stehen von Metaldehyd, namentlich in der Wärme (ORNDORFF, WHITE, *Am.* **16**, 57). — Gleicht ganz dem Metaldehyd und verhält sich auch gegen Reagentien wie dieser. Nur sind die Krystalle matt und in Phenol viel löslicher als Metaldehyd. Geht beim Umkrystallisiren aus heissem $CHCl_3$ in Metaldehyd über.

* **Aldehydammoniak** (*S. 917*) ist nach DELÉPINE (*C. r.* **125**, 953; *A. ch.* [7] **16**, 103) als Hydrat des Aethylidenimins $(C_2H_7NO)_3 = (C_2H_5N)_3$, $3H_2O$ aufzufassen. Molekulare Verbrennungswärme (für C_2H_7NO): 347,0 Cal. bei constantem Druck (D.). Geht im Vacuum über Schwefelsäure in Aethylidenimin (s. u.) über. Giebt mit alkalischer Alkalihypochloritlösung in der Kälte wenig N, bei höherer Temperatur entstehen Methan und Aldehydcollidin (Hptw. Bd. IV, S. 134) (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 1042). Mit Cyanessigester entsteht eine Verbindung $C_7H_{10}O_2N_2$ (s. u.). Mit Diacetonitril entsteht eine Verbindung $C_4H_9N_2O$ (?) (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 554).

Aethylidenimin $C_6H_{15}N_3 = CH_3.CH{<}{NH.CH(CH_3) \atop NH.CH(CH_3)}{>}NH$. (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzollösung bestimmt). *Darst.* Durch 2—3-tägiges Stehenlassen von Aldehydammoniak im Vacuum über Schwefelsäure (DELÉPINE, *C. r.* **125**, 952; **128**, 105; *A. ch.* [7] **16**, 106; *Bl.* [3] **21**, 58). — Grosse, glänzend weisse Krystalle. Schmelzp.: 85°. Kp: 123—124°. Riecht wie Acetamid. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol und Xylol. Ist bei 261° völlig in die einfachen Moleküle $CH_3.CH{:}NH$ dissociirt. Molekulare Verbrennungswärme 347,6 Cal. (für C_2H_5N) bei constantem Druck. Giebt in Chloroformlösung, mit H_2S behandelt, Thialdin (Hptw. Bd. I, S. 919) und ein Oel (Kp_{25}: 110°), welches in alkoholischer Lösung mit H_2S ebenfalls Thialdin liefert. — Pikrat $(C_2H_5N)_3.C_6H_3O_7N_3$: aus den Componenten in absolut alkoholischer Lösung. Gelbe, lange Nadeln. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich in Aldehyd und Ammoniumpikrat.

Trichloräthylidenimin $C_6H_{12}N_3Cl_3 = C_2H_4{<}{NCl.C_2H_4 \atop NCl.C_2H_4}{>}NCl$. *B.* Bei Einwirkung von Natriumhypochloritlösung auf Aldehydammoniak in Gegenwart von Essigsäure (DELÉPINE, *C. r.* **128**, 106; *Bl.* [3] **21**, 62). — Sehr unbeständige Krystallnadeln, löslich in Aether.

Chlorparaldimin $C_6H_{12}O_2NCl = CH_3.CH{<}{O.CH(CH_3) \atop O.CH(CH_3)}{>}NCl$. *B.* Bei Einwirkung von Natriumhypochloritlösung auf Aldehydammoniak (DELEPINE, *C. r.* **128**, 106; *Bl.* [3] **21**, 61). — Oelige, scharf und stechend riechende Flüssigkeit. Löslich in Aether. Sehr unbeständig.

Verbindung $C_7H_{10}O_2N_2 = CO{<}{NH.C(OH).CH_3 \atop CH(CN).CH.CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 3 g Aldehydammoniak mit 5,6 g Cyanessigester, in alkoholischer Lösung (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 551). — Blättchen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_6H_9ON_2$.

* **Carbothialdin** $C_5H_{10}N_2S_2$ (*S. 919*). Constitution: $CS{<}{NH.CH.CH_3 \atop S-NH{:}CH.CH_3}$? (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 898).

**Verbindungen von Aldehyd mit Alkoholen (S. 921—925).*

***Aethylidendiäthyläther, Acetal** $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$ (*S. 922*). *B.* Beim Zutropfen von Acetaldehyd zu der stark gekühlten Mischung von Alkohol und salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488) (CLAISEN, *B.* **31**, 1014). — *Darst.* Man lässt das Gemisch von 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, in welchem 1% trockenes HCl-Gas gelöst ist, 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, neutralisirt mit K_2CO_3, äthert das abgeschiedene Oel aus, wäscht es mit Wasser, trocknet mit K_2CO_3 und fractionirt. Ausbeute: 27 g (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3053). — Kp: 102,91°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Vol.: 920,7 Cal. bei const. Druck: 923,2 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 540). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Wird von HJ-Gas leicht zerlegt in C_2H_5J und Acetaldehyd (LIPPERT, *A.* **276**, 165). Liefert bei längerem Kochen mit P_2O_5 in Gegenwart von Chinolin Vinyläthyläther (S. 112) (CLAISEN, *B.* **31**, 1021). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° Acetaldehydäthylacetat (s. u.).

Monochloracetale** $C_6H_{13}O_2Cl$. a) ****Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ (*S. 922*). *B.* Man tröpfelt 1 Vol. Chloraldehydalkoholat (S. 473) in 2 Vol., mit Salzsäure-Gas gesättigten Alkohol und lässt einige Stunden stehen (FRITSCH, SCHUHMACHER, *A.* **279**, 308). — *Darst.* Man leitet Chlor in 1 L. abgekühlten Alkohol von 94—99%, bis das Product ein spec. Gew. 1,025 bei 25° besitzt, fügt dann ½ L. Alkohol hinzu, erhitzt einige Stunden lang auf 55° und lässt mit Marmor in der Kälte stehen. Man fällt dann mit Wasser und fractionirt das gefällte Oel (FRITSCH, *A.* **279**, 300). — Molekulare Verbrennungswärme: 888,3 Cal.

(const. Vol.), 889,7 Cal. (const. Druck) (Rivals, *A. ch.* [7] **12**, 540). Hydrazinhydrat erzeugt bei 120° Hydrazinoacetal (Spl. zu Bd. I, S. 1230). Einwirkung von Cyaniden, molekularem Silber, Natriummalonsäureester u. s. w.: Hesse, *B.* **30**, 1441.

***Dichloracetal** $C_6H_{12}O_2Cl_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$ (*S. 923*). *Darst.* Man leitet in 1 L. Alkohol von 94—99 % anfangs unter Kühlung Chlor ein, so lange noch glatte Absorption (später bei 25—30°) stattfindet, hebt die untere Schicht ab und vermischt dieselbe mit ½ L. Alkohol und lässt mit Marmor stehen. Die neutralisirte Lösung wird mit Wasser versetzt und das gefällte Oel fractionirt (Fritsch, *A.* **279**, 300).

Jodacetal $C_6H_{13}O_2J = CH_2J.CH(OC_2H_5)_2$. *Darst.* Man trägt im Laufe einer Woche in Acetal (36 g) und feingepulverte Jodsäure (8 g) Jod (20 g) ein und hält die Temperatur des Gemisches auf 10—15° (Hesse, *B.* **30**, 1442). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{10}: 100°. Kp_{50}: 115°. Kp_{90}: 132°. D^{15}: 1,4944.

***Aethylenäthylidenoxyd, Glykoläthylidenacetal** $C_4H_8O_2 = CH_3.CH{<}{O.CH_2 \atop O.CH_2}$ (*S. 924*). *Darst.* Analog dem Glykolformal (S. 468) (Verley, *Bl.* [3] **21**, 276). — Kp: 82°.

**Verbindungen von Aldehyd mit Säuren (S. 925—927).*

Acetaldehydäthylacetat $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5)O.COCH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Acetal mit Essigsäureanhydrid auf 150° (Claisen, *B.* **31**, 1018). — Oel. Kp: 125—130°. D: 0,941; riecht angenehm; wird von kaltem Wasser allmählich, von siedendem rasch in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure zerlegt.

** Substitutionsproducte des Aldehyds (S. 927—937).*

***Chloracetaldehyd** $C_2H_3OCl + {}^1/_2H_2O = CH_2Cl.CHO + {}^1/_2H_2O$ (*S. 927*). *B.* Bei allmählichem Erhitzen auf 150° von 250 g Chloraldehydalkoholat (s. u.) mit 91 g Oxalsäure (Fritsch, Schuhmacher, *A.* **279**, 308). — Verbrennungswärme: Rivals, *Bl.* [3] **13**, 661; *A. ch.* [7] **12**, 537.

*Polymerer, krystallisirter Chloraldehyd $(C_2H_3ClO)_3$ (*S. 927*). Verbrennungswärme: Rivals.

***Chloraldehydalkoholat** $C_4H_9O_2Cl = CH_2Cl.CH(OH).O.C_2H_5$ (*S. 928*). *Darst.* Man tröpfelt unter Kühlung und Umschütteln 100 Thle. Dichloräther in ein Gemenge aus 100 Thln. Wasser und 40 Thln. gepulvertem Marmor ein und lässt einige Stunden stehen (Fritsch, Schuhmacher, *A.* **279**, 305). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. D^{15}: 1,103. Zerfällt bei der Destillation in Monochloraldehydhydrat und Monochloracetal.

S. 928, Z. 9 v. o. statt: „Jacobson" lies: „Jacobsen".

***Dichloracetaldehyd** $C_2H_2OCl_2 = CHCl_2.CHO$ (*S. 928*). *B.* Das Hydrat entsteht bei der Destillation von Dichloraldehydalkoholat (s. u.) (Fritsch, Schuhmacher, *A.* **279**, 310).

Dichloraldehydalkoholat $C_4H_8O_2Cl_2 = CHCl_2.CH(OH).OC_2H_5$. *B.* Durch 1-tägiges Stehen (bei 25—30° unter Umschütteln) von Trichloräther mit Wasser (+ Marmor) (Fritsch, Schuhmacher, *A.* **279**, 309). — Liefert bei der Destillation Dichloraldehyd.

1,3-Bis-Dichlormethyl-Trioxin $C_5H_6O_3Cl_4 = {CH(CHCl_2).O.CH_2 \atop O.CH(CHCl_2).O}$. *B.* Durch Reduction von Bis-Trichlormethyl-Trioxin (S. 474) mit Zn-Staub + Eisessig (Pinner, *B.* **31**, 1934). — Glänzende Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 67—68°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich; verflüchtigt sich allmählich unter Entwickelung von Formaldehyd.

1,5-Bis-Dichlormethyl-Tetroxan $C_6H_8O_4Cl_4 = CHCl_2.CH{<}{O.CH_2.O \atop O.CH_2.O}{>}CH.CHCl_2$. *B.* Durch Reduction von 1,5-Bis-Trichlormethyltetroxan (S. 475) mit Zn-Staub + Eisessig (Pinner, *B.* **31**, 1932). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

***Trichloracetaldehyd, Chloral** $C_2HOCl_3 = CCl_3.CHO$ (*S. 929*). *Darst.* Darstellung im Grossen: Trillat, *Bl.* [3] **17**, 230. Beim Chloriren des Alkohols bildet sich Chloracetal, dann Trichloräther und zuletzt Chloralalkoholat, neben etwas Chloralhydrat (Fritsch, *A.* **279**, 293). Nach Brochet (*A. ch.* [7] **10**, 332; *Bl.* [3] **17**, 228) hat man zunächst die Vorgänge anzunehmen: $C_2H_5.OH + Cl_4 = CH_2Cl.CHCl(OH) + 2HCl$ und $CH_2Cl.CHCl(OH) + C_2H_5OH = CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 + H_2O$; dann entstehen $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$, $CH_2Cl.CH(OH).C_2H_5$ u. s. w.

Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Bei Einwirkung von Chlor, Brom und Jod in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Hexachloräthan (Mouneyrat, *Bl.* [3] **17**, 794: beim Erwärmen mit $AlCl_3$ allein entstehen neben Perchloräthylen reichliche Mengen Pentachloräthan (M., *Bl.* [3] **19**, 260). Aus Chloral, Benzol und $AlCl_3$, Behandeln des Productes mit Wasser und Destillation entstehen: $C_6H_5.CCl_2.CHO$, $CHCl_2.CH(C_6H_5)_2$, $CHCl(C_6H_5)$.

$CH(C_6H_5)_2$, $CH(C_6H_5)_2.CH(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2C:CCl_2$ und wenig $(C_6H_5)_3CH$ und $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5).OH$. Chloral verbindet sich mit α-Ketonsäureestern (welche hierbei als ungesättigte α-Oxysäureester reagiren) zu Chloraliden (SCHIFF, *B.* **31**, 1305). Mit alkylirten m-Oxybenzoësäuren condensirt es sich leicht in Gegenwart von Schwefelsäure zu Phtalidverbindungen, z. B.: $(RO)_2C_6H_3.CO_2R + CCl_3.CHO = (RO)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH.CCl_3}\rangle O + ROH$ (FRITSCH, *A.* **296**, 344). Ueber Verbindungen von Chloral mit Aldoximen und Chinonoximen vgl. v. HEYDEN Nachflg., D.R.P. 66 877; *Frdl.* **III**, 994. Vgl. zum Verhalten des Chlorals auch Chloralhydrat (s. u.).

Die Umwandlung des Chlorals in Metachloral kann unter Umständen sehr plötzlich und unter bedeutender Wärmeentwickelung stattfinden (MALLET, *Am.* **19**, 809).

***Chloralhydrat** $C_2HOCl_3 + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$ (*S. 930*). Das aus dem Schmelzfluss erstarrte Chloralhydrat erleidet allmählich (bei niederer Temperatur rascher) eine isomorphe Umwandlung, indem die bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabile β-Modification (Nadeln) in die in monosymmetrischen Tafeln krystallisirende, beständige α-Modification übergeht (POPE, *Chem. N.* **75**, 45; *Soc.* **75**, 458). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Chloralhydrat bildet mit Alkalien, Ammoniak oder Aminen neben Chloroform und ameisensaurem Salz auch Kohlenoxyd (BELOHOUBEK, *C.* **1898** I, 558). Chloralhydrat giebt in wässeriger Lösung mit gelbem Schwefelammonium, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten klar geblieben ist, plötzlich einen gelblichen Niederschlag, der Schwefel und mercaptanartige Verbindungen zu enthalten scheint (LESINSKY, GUNDLICH, *Am.* **19**, 603). Bei der Condensation von Formaldehyd mit Chloralhydrat durch conc. Schwefelsäure entstehen Bis-Trichlormethyl-Tetroxan, Bis-Trichlormethyl-Trioxin und Dichloralmethylenglykolat (s. u.) (PINNER, *B.* **31**, 1927).

Nachweis im Harn: KULISCH, *C.* **1897** II, 391.

***Chloralammoniak** $C_2H_4ONCl_3 = CCl_3.CH(OH).NH_2$ (*S. 931*). Kryoskopische Versuche zur Bestimmung des Mol.-Gew.: DELÉPINE, *Bl.* [3] **19**, 171.

***Chloraläthylalkoholat** $C_4H_7O_2Cl_3 = CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)$ (*S. 933*). Schmelzp.: 46°. Weniger löslich in Wasser als Chloralhydrat (TRILLAT, *Bl.* [3] **17**, 233).

Trichloräthylidenäthylisopropyläther $C_7H_{13}O_2Cl_3 = CCl_3.CH(OC_2H_5).O.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,2,2,2-Tetrachloräthyläther und Isopropylalkohol bei 160° (PERGAMI, *G.* **26** II, 473). — Flüssig. Kp: 198—204°.

Trichloräthylidendiisobutyläther $C_{10}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3.CH[O.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Tetrachloräthyl-Isobutyl-Aether und Isobutylalkohol bei 200° (PERGAMI, *G.* **26** II, 471). — Flüssig. $Kp_{759,7}$: 241,8°. D^0: 1,139. D^{26}: 1,133.

Trichloräthylidenäthylbutyläther $C_8H_{15}O_2Cl_3$.

a) ***Secundärbutylderivat*** $CCl_3.CH(OC_2H_5).O.CH(CH_3).C_2H_5$. *B.* Aus 1,2,2,2-Tetrachloräther und secundärem Butylalkohol bei 160° (PERGAMI). — Kp: 208—215°.

b) ***Isobutylderivat*** $CCl_3.CH(O.C_2H_5).O.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,2,2,2-Tetrachloräther und Isobutylalkohol bei 200° (PERGAMI). — Flüssig. $Kp_{752,7}$: 229,3°. D^{22}: 1,186.

Chloral-tert.-Amylalkoholat, Dimethyläthylcarbinol-Chloral $C_7H_{13}O_2Cl_3 = CCl_3.CH(OH)O.C(C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* Durch Mischen molekularer Mengen von Chloral und tert. Amylalkohol (Chem. Fabr. Rhenania, D.R.P. 99 469; *C.* **1899** I, 237). — Oelige, farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch und kühlend brennendem Geschmack. Unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser völlig zersetzt.

Chloralmethylenglykolat (Chloralhydratoxymethyläther) $C_3H_5O_3Cl_3 = CCl_3.CH(OH).O.CH_2.OH$. *B.* Durch Erhitzen von 1,5-Bis-Trichlormethyl-Tetroxan (S. 475) mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (PINNER, *B.* **31**, 1934). — Nadeln, die bei ca. 95° erweichen und bei 120° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, flüchtig mit Wasserdampf.

Dichloralmethylenglykolat (?) $C_5H_6O_4Cl_6 = CCl_3.CH(OH).O.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$. *B.* Bei der Condensation von Formaldehyd mit Chloralhydrat durch conc. Schwefelsäure (neben Bis-Trichlormethyl-Tetroxan und -Trioxin, s. u.) (PINNER, *B.* **31**, 1936). — Harzig, beständig gegen conc. warme Schwefelsäure; durch Kochen mit KOH + etwas Alkohol entstehen Oxalsäure und Glykolsäure.

1,3-Bis-Trichlormethyl-Trioxin $C_5H_4O_3Cl_6 = \begin{matrix} CH(CCl_3).O.CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ O.CH(CCl_3).O \end{matrix}$. *B.* Durch Condensation von Formaldehyd mit Chloralhydrat mittels conc. Schwefelsäure (neben Bis-Trichlormethyl-Tetroxan, s. u.) (PINNER, *B.* **31**, 1934). — Rhombische Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn und Aceton. Liefert bei der Reduction mit Zn-Staub + Eisessig Bis-Dichlormethyl-Trioxin (s. S. 473). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge

entsteht Bis-Dichlormethylen-Trioxin (s. u.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160° entsteht 1-Dichlormethylen-3-Trichlormethyl-Trioxin (s. u.).

1-Dichlormethylen-3-Trichlormethyl-Trioxin(?) $C_5H_3O_3Cl_5 = \begin{matrix} CH(CCl_3).O.CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ O.C(:CCl_2).O \end{matrix}$. *B.* Durch 10—12-stdg. Erhitzen von Bis-Trichlormethyl-Trioxin mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160° (PINNER, *B.* **31**, 1936). — Blättchen oder breite Nadeln. Schmelzp.: 67—69°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich; leicht flüchtig mit Wasserdampf.

1,3-Bis-Dichlormethylen-Trioxin $C_5H_2O_3Cl_4 = \begin{matrix} C(:CCl_2).O.CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ O.C(:CCl_2).O \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Bis-Trichlormethyl-Trioxin mit alkoholischer Kalilauge (PINNER, *B.* **31**, 1935). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 75—79°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Benzol, ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf, zerfliesst bei längerem Aufbewahren unter Entwickelung von Phosgen.

1,5-Bis-Trichlormethyl-Tetroxan $C_6H_6O_4Cl_6 = Cl_3C.CH{<}^{O.CH_2.O}_{O.CH_2.O}{>}CH.CCl_3$. *Darst.* Zur gekühlten Lösung von 2 Thln. Chloralhydrat in 1 Thl. 40%igem Formaldehyd giebt man portionsweise 7 Thle. conc. Schwefelsäure, lässt die Mischung 2—3 Tage stehen, behandelt den ausgeschiedenen Krystallbrei nach dem Waschen mit Wasser und oberflächlichem Trocknen mit Aether, wodurch Bis-Trichlormethyl-Trioxin (S. 474) und Dichloralmethylenglykolat (S. 474) gelöst werden, und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um (PINNER, *B.* **31**, 1931). — Stark lichtbrechende, durchsichtige Prismen; schmilzt bei 189° und verflüchtigt sich bei etwas höherer Temperatur ziemlich unzersetzt unter Entwickelung von Formaldehyd. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton, leichter in heissem Benzol, Ligroïn und Eisessig. Geht bei der Reduction mit Zn-Staub + Eisessig in 1,5-Bis-Dichlormethyl-Tetroxan (s. S. 473) über. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung entsteht 1,5-Bis-Aethoxydichlormethyl-Tetroxan (s. S. 483) und etwas Bis-Dichlormethylen-Tetroxan (s. u.). Bei der Einwirkung von festem KOH auf die heisse Anilinlösung des Bis-Trichlormethyl-Tetroxans entsteht Bis-Dichlormethylen-Tetroxan oder bei Anwendung von 2 Thln. KOH auf 1 Thl. Chlorverbindung oxalsaures Anilin. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 200° Chloralmethylenglykolat (S. 474).

1,5-Bis-Dichlormethylen-Tetroxan $C_6H_4O_4Cl_4 = Cl_2C:C{<}^{O.CH_2.O}_{O.CH_2.O}{>}C:CCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-Trichlormethyl-Tetroxan mit festem KOH in Anilin auf 150—160° (PINNER, *B.* **31**, 1933). — Nadeln oder dicke Prismen aus Alkohol und Petroleumäther. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Methylalkohol, Petroleumäther u. s. w. Beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht KOH in Anilin entsteht oxalsaures Anilin.

Acetbrenztraubensäurechloralid $C_7H_5O_4Cl_3 = CH_3.CO.CH:\overset{\ulcorner\!-\!-\!O\!-\!-\!\urcorner}{C.CO.O.CH}.CCl_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des Acetbrenztraubensäureesters (S. 316) mit überschüssigem, wasserfreiem Chloral auf 100° (SCHIFF, *B.* **31**, 1305). — Glänzende Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 137—138°.

Weinsäure-Methyl-Trichloräthylidenester $C_7H_7O_6Cl_3 = CH_3.O.CO.CH(OH).CH{<}^{O}_{CO_2}{>}CH.CCl_3$. *B.* Beim Eintragen von Weinsäuredimethylester in ein Gemisch aus 1 Vol. Chloral und 1 Vol. conc. Schwefelsäure (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **4**, 14). — Dickflüssig.

Citronensäure-Dimethyltrichloräthylidenester $C_{10}H_{11}O_7Cl_3 = (CH_3.O.CO.CH_2)_2C{<}^{O}_{CO_2}{>}CH.CCl_3$. *B.* Beim Eintragen von Citronensäuretrimethylester in ein Gemisch aus 1 Vol. Chloral und 1 Vol. conc. Schwefelsäure (E., Z.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 73°.

***Dibromacetaldehyd** $C_2H_2OBr_2 = CHBr_2.CHO$ (*S. 935*). *B.* Beim Kochen von 250 g absolutem Aether mit 15 g Schwefel und 620 g Brom (GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 889).

***Bromalhydrat** $C_2HOBr_3 + H_2O = CBr_3.CH(OH)_2$ (*S. 935*). Krystallisirt aus Wasser in monosymmetrischen Krystallen von der Zusammensetzung $CBr_3.CH(OH)_2 + H_2O$ (POPE, *Soc.* **75**, 460). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106.

***Aminoacetaldehyd** $C_2H_5ON = NH_2.CH_2.CHO$ (*S. 936*). Liefert bei der Oxydation mit $HgCl_2$ + Natron Pyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 817) (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2207).

***Aminoacetal (Acetalamin)** $C_6H_{15}O_2N = NH_2.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 936*). HBr erzeugt allmählich eine Base $C_4H_{10}O_2N_2$ (S. 476). Zersetzt sich leicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3, Alkohol und Pyrazin $C_4H_4N_2$ (WOLFF, *B.* **21**, 1483; **26**, 1830).

Base $C_4H_{10}O_2N_2 = NH<\frac{CH_2.CH(OH)}{CH(OH).CH_2}>NH(?)$. *Darst.* Man trägt allmählich 1 Thl. Aminoacetal in 6 Thle. gekühlte Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) ein. Nach 4 Stunden dampft man im Vacuum bei 50—60° zum Syrup ein und lässt denselben über Schwefelsäure stehen, bis ein steifer Krystallbrei entstanden ist (FISCHER, *B.* **27**, 169; D.R.P. 77 557; *B.* **28** Ref., 84). Das Hydrobromid zerlegt man durch Ag_2O. — Zerfliessliche, lange Prismen oder Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: gegen 83°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Aminoacetaldehyd. — $C_4H_{10}O_2N_2.2HCl$ (bei 100°). Kleine Krystalle. — $C_4H_{10}O_2N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Gelbrothe Prismen oder Tafeln. Zersetzt sich gegen 200°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_{10}O_2N_2.2HBr$ (über Schwefelsäure). Glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Dibenzoylderivat $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_4H_8N_2O_2(C_7H_5O)_2$. Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230—250°, rasch erhitzt, unter Zersetzung (FISCHER). Löst sich in ca. 500 Thln. heissem Alkohol; äusserst schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heissem Eisessig und Fuselöl.

Methylaminoacetal $C_7H_{17}O_2N = CH_3.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetal mit Methylaminlösung (neben Methyldiacetalamin, S. 477) (KNORR, *B.* **32**, 729). — Kp: 167°.

Dimethylaminoacetaldehyd $C_4H_9ON = (CH_3)_2N.CH_2.CHO$. *B.* Bei Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylaminoacetal (s. u.) (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1514). Das Chlorhydrat wurde nur als zähe, bräunliche Masse erhalten. — $(C_4H_9ON)_2.H_2PtCl_6$. Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_4H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aether.

Dimethylaminoacetal $C_8H_{19}O_2N = (CH_3)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 33%iger, wässeriger Dimethylaminlösung mit Chloracetal auf 100° (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1513). Bei der Destillation der durch Einwirkung von Ag_2O auf das Jodmethylat des Methylpropylaminoacetals erhaltenen Ammoniumbase (ST., P.). — Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensiv fischigem Geruch. D^7: 0,885. Kp: 170° bis 171°. Färbt sich allmählich gelb. Leicht löslich in Wasser und organischen Solventien. — Silberlösung wird in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme leicht reducirt. — $C_8H_{19}O_2N.HAuCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 78—79°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_8H_{19}O_2N)_2.H_2PtCl_6$. Nadeln. Schmelzp.: 92°. Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{19}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 80°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Trimethylaminoacetaldehyd, Trimethylaminoäthanal *und Derivate s. S. 1230 und Spl. dazu.*

Methyläthylaminoacetal $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation der aus dem Jodmethylat des Diäthylaminoacetals durch Ag_2O erhaltenen Ammoniumbase (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1507). — Oel. Kp: 179—180°. Riecht unangenehm. Leicht löslich, auch in Wasser. — $C_9H_{21}O_2N.HAuCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. — Pikrat $C_9H_{21}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

Salzsaurer Diäthylaminoacetaldehyd $C_6H_{13}ON.HCl = (C_2H_5)_2N.CH_2.CHO.HCl$. *B.* Bei Einwirkung von Salzsäure auf Diäthylaminoacetal (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1506). — Bräunliche Blättchen. Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Zerfliesst an der Luft. — $(C_6H_{13}ON).HAuCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 96°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkokol. — $(C_6H_{13}ON)_2.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Pikrat $C_6H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbgrüne Schuppen. Schmelzp.: 104°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Aether, Benzol.

Diäthylaminoacetal $C_{10}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Darst.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Chloracetal mit 2 Mol.-Gew. Diäthylamin 7 Stunden auf 130° (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1505). — Oel. D^{16}: 0,860. Kp: 194—195°. Riecht fischig. Leicht löslich in Wasser und organischen Solventien. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme kaum reducirt. Au-, Pt- und Hg-Lösungen werden ebenfalls schnell reducirt. Wird von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Diäthylaminoacetaldehyd übergeführt. — Chlorhydrat. Sehr hygroskopisch. — Pikrat $C_{10}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 97°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Jodmethylat des Diäthylaminoacetals $C_{11}H_{26}O_2NJ = (CH_3)(C_2H_5)_2.NJ.CH_2.CH$

$(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylaminoacetal und CH_3J (St., P.). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Sehr hygroskopisch.

Triäthyläthylalammoniumchlorid $C_8H_{18}ONCl = (C_2H_5)_3N.(Cl).CH_2.CHO$. *B.* Aus dem Jodäthylat des Diäthylaminoacetals (s. u.) durch Ueberführung in das Chloräthylat (mittels AgCl) und Behandlung des letzteren mit conc. Salzsäure (Störmer, Prall, *B.* 30, 1507). — Röthlich gelbe Krystalle. Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. — $C_8H_{18}ONCl.AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{18}ONCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe Rhomboëder. Zersetzt sich bei ca. 198°. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_8H_{18}NO.C_6H_2O_7N_3$. Krystallinische Flocken. Schmelzp.: 204°. Löslich in Alkohol, Aether, schwer in Wasser, Benzol und Petroleumäther.

Jodäthylat des Diäthylaminoacetals $C_{12}H_{28}O_2NJ = (C_2H_5)_3NJ.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylaminoacetal mit C_2H_5J auf 100° (St., P.). — Schmelzp.: 78°.

Methylpropylaminoacetal $C_{10}H_{23}O_2N = (CH_3)(C_3H_7)N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation der durch Einwirkung von Ag_2O auf das Jodmethylat des Dipropylaminoacetals erhaltenen Ammoniumbase (Störmer, Prall, *B.* 30, 1513). — Flüssig. Kp: 193—195°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, Fehling'sche Lösung auch beim Kochen sehr wenig. — $C_{10}H_{23}O_2N.HAuCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 38—39°. Löslich in Alkohol, Aether, schwer in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 93°. Löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser.

Jodmethylat des Methylpropylaminoacetals $C_{11}H_{26}O_2NJ = (CH_3)_2(C_3H_7).NJ.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Methylpropylaminoacetal und CH_3J (St., P.). — Derbe, rechteckige Krystalle. Sehr zerfliesslich.

Salzsaurer Dipropylaminoacetaldehyd $C_8H_{18}ONCl = (C_3H_7)_2N.CH_2.CHO.HCl$. *B.* Bei Einwirkung von Salzsäure auf Dipropylaminoacetal (s. u.) (Störmer, Prall, *B.* 30, 1511). — Schmelzp.: 111—112°. — $(C_8H_{17}ON).HAuCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 73—74°. Löslich in Alkohol, Aether, schwer in kaltem Wasser, wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — Pikrat $C_8H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 86°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser.

Dipropylaminoacetal $C_{12}H_{27}O_2N = (C_3H_7)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von Dipropylamin mit Chloracetal auf 140—150° (St., P.). — Flüssig. Kp: 223°. D^{15}: 0,857. Färbt sich allmählich gelblich. Löslich in viel Wasser. Scheidet sich beim Erwärmen aus der wässerigen Lösung milchig aus. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte kaum, beim Erwärmen leicht, Fehling'sche Lösung auch nicht bei längerem Kochen reducirt. — Pikrat $C_{12}H_{27}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 47°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser.

Jodmethylat des Dipropylaminoacetals $C_{13}H_{30}O_2NJ = (CH_3)(C_3H_7)_2NJ.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Dipropylaminoacetal und CH_3J (St., P.). — Gelblichweisse Krystalle. Schmelzp.: 79—80°. Löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, unlöslich in Benzol.

Tripropyläthylalammoniumchlorid $C_{11}H_{24}ONCl = (C_3H_7)_3NCl.CH_2.CHO$. *B.* Aus dem (nur als Syrup erhaltenen) Jodpropylat des Dipropylaminoacetaldehydes durch Ueberführung in das Chlorpropylat und Zersetzung des letzteren mit Salzsäure (St., P.). — Blättchen. Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{24}ONCl.AuCl_3$. Gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 135°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_{11}H_{29}ONCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Rothbraune Nadeln; erweicht bei 110° im Krystallwasser und schmilzt bei 180—183° unter Zersetzung.

Methylpentenylaminoacetal $C_{12}H_{25}O_2N = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. Piperidoacetal-Jodmethylat mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. feuchtem Ag_2O (Störmer, Burkert, *B.* 28, 1248). Man wäscht das Product mit Wasser, destillirt und extrahirt das Destillat mit Aether. — Kp: 220°. Riecht fischartig. — $C_{12}H_{25}O_2N.HCl.AuCl_3$. Oel.

Methyldiacetalamin $C_{13}H_{29}O_4N = CH_3.N(CH_2.CH[OC_2H_5]_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetal mit Methylaminlösung (neben Methylaminoacetal) (Knorr, *B.* 32, 729). — Kp_{244}: 220—222°.

*Thioacetaldehyd (*S. 937*). *α-Trithioacetaldehyd* $(C_2H_4S)_3$ (*S. 937*). Liefert mit $KMnO_4$ in der Kälte Trimethyltrimethylendisulfonsulfid $C_6H_{12}O_4S_3$ und Trimethyltrimethylentrisulfon $C_6H_{12}O_6S_3$ (s. u.). Der flüssige *Thioacetaldehyd $8C_2H_4S.H_2S$ (*S. 937, Z. 13 v. u.*) liefert bei der Destillation u. a. Diäthyldisulfid (Klinger, *B.* 32, 2195).

β-Trithioacetaldehyd $(C_2H_4S)_3$ (*S. 938*). Liefert mit $KMnO_4$ dieselben Producte, wie die α-Verbindung.

Trimethyltrimethylendisulfonsulfid $C_6H_{12}O_4S_3 = \begin{matrix} CH_3.CH & S & CH.CH_3 \\ \vdots & & \vdots \\ & SO_2.CH(CH_3).SO_2 & \end{matrix}$. *B.*

Beim Versetzen eines gekühlten Gemisches aus α- oder β-Trithioacetaldehyd und verdünnter Schwefelsäure mit einer 5%igen $KMnO_4$-Lösung (BAUMANN, *B.* **26**, 2076) Man leitet SO_2 ein, bis alles MnO_2 gelöst ist, filtrirt und trägt den Rückstand in 5%ige Natronlauge ein. Das hierbei Ungelöste schüttelt man zur Entfernung von Trithioacetaldehyd mit kaltem Alkohol und krystallisirt es dann wiederholt aus viel heissem Alkohol um. — Lange Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 283—284°. Löst sich bei 100° in 100,4 Thln. und bei 20° in 865 Thln. Wasser. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in heissen Alkalien und in conc. Säuren. $KMnO_4$ oxydirt zu Trimethyltrimethylentrisulfon $C_6H_{12}O_6S_3$.

Das „Trithioaldehydtetroxyd" von Guareschi (S. 938) ist wohl als Gemenge verschiedener Oxydationsstufen anzusehen (vgl. BAUMANN, *B.* **26**, 2078).

* **Trimethyltrimethylentrisulfon, Trithioaldehydtrisulfon** $C_6H_{12}O_6S_3$ = $CH_3.CH.SO_2$——$CH.CH_3$ / $SO_2.CH(CH_3).SO_2$ (*S. 938*). *B* Durch Oxydation von α- oder β-Trithioacetaldehyd mit $KMnO_4$-Lösung von 5% und verdünnter Schwefelsäure (LOMNITZ, *B.* **27**, 1668). — Erweicht bei 340° (unter Zersetzung). Löslich in 1800 Thln. siedenden Wassers, sehr wenig in heissem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkalien. Das Natriumsalz reagirt leicht mit CH_3J, schwer mit C_2H_5J und gar nicht mit Isobutyljodid. — Salze: LOMNITZ, *B.* **27**, 1670. — $Na.C_6H_{11}O_6S_3 + 2H_2O$. Täfelchen. Sehr leicht löslich. — $K.C_6H_{11}O_6S_3$. Monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_6H_{11}O_6S_3)_2 + 6H_2O$. Prismen. Krystallisirt aus heissen Lösungen mit $1H_2O$. — $Ba(C_6H_{11}O_6S_3)_2 + 6H_2O$. — Sehr leicht lösliche glänzende Nädelchen. — $Ag.C_6H_{11}O_6S_3 + H_2O$. Hexagonale Säulen.

Trichlortrimethyltrimethylentrisulfon $C_6H_9O_6Cl_3S_3$ = $CH_3.CCl.SO_2$——$CCl.CH_3$ / $SO_2.CCl(CH_3).SO_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Trimethyltrimethylentrisulfon mit Chlorwasser (LOMNITZ, *B.* **27**, 1678). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 270° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol und Aether.

Tribromtrimethyltrimethylentrisulfon $C_6H_9O_6Br_3S_3$ = $CH_3.CBr.SO_2$——$CBr.CH_3$ / $SO_2.CBr(CH_3).SO_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Trimethyltrimethylentrisulfon mit Bromwasser (L.). — Prismen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 240° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Aether.

S. 938, Z. 14 v. u. statt: „Dimethyltrimethylendisulfon" lies: „Dimethyldimethylentrisulfon".

S. 939, Z. 27 v. u. statt: „A. **252**" *lies: „A.* **253**".

***Aethylidendiäthylsulfon** $C_6H_{14}O_4S_2 = CH_3.CH(SO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 939*). *B.* Durch Kochen von Diäthylsulfonpropionsäureäthylester (S. 459) mit Natronlauge (POSNER, *B.* **32**, 2804).

S. 939, Z. 27 v. u. statt: „A. **252**" *lies: „A.* **253**".

2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfid $C_5H_{10}S_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.S}{CH_2.S}>CH.CH_3$. *B.* Aus Trimethylenmercaptan und Acetaldehyd mittels HCl-Gas (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1382). — Oel. Kp_{8-10}: 70—80°. Unlöslich in Wasser. Mischbar mit organischen Solventien.

2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfon $C_5H_{10}O_4S_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>CH.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfid (s. o.) mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1382). — Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 261—262°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$. Wird von KOH gespalten. Liefert mit Benzylchlorid + Na-Aethylat 2-Methyl-2-Benzyltetramethylen-1,3-Disulfon.

Acetaldehyddisulfosäure $C_2H_4O_7S_2 = (SO_3H)_2CH.CHO$. *B.* Die Bisulfitverbindung entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Chloralhydrat in conc. wässeriger Lösung (RATHKE, *A.* **161**, 154; vgl. SCHRÖTER, *A.* **303**, 122). Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen, neben Methandisulfosäure (S. 136) und Sulfaten wie $HO_3S.CH(OH).CH(SO_3H)_2$, welche bei der Spaltung mit Salzsäure ebenfalls Acetaldehyddisulfosäure liefern (SCH., *B.* **31**, 2189; *A.* **303**, 119). — Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in methandisulfosaure und ameisensaure Salze ein. — $Na_2.C_2H_2O_7S_2 + H_2O$. Leichter löslich als das K- und das Ba-Salz. — $K_2C_2H_2O_7S_2 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser. Giebt bei Zusatz von Kaliumbisulfit eine noch schwerer lösliche Bisulfitverbindung von der Formel $(SO_3K)_2CH(OH).SO_3K + H_2O$. — $Ba.C_2H_2O_7S_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 9 Thln. heissem Wasser. Zersetzt sich bei 130°. Giebt bei Zusatz von NH_3 das basische Ba-Salz $(Ba.C_2H_2O_7S_2)_2.BaO + 4H_2O$. — Neutrales Pb-Salz. Leicht

löslich. — Basisches Pb-Salz $CHO.CH(SO_3Pb)_2O$. Unlöslich in Wasser. — Cu- und Ag-Salz. Leicht löslich.

Halogenderivate der Acetaldehyddisulfonsäure, *s. Hptw. Bd. I, S. 902 und Spl. dazu.*

3. *Propionaldehyd, Propanal $C_3H_6O = CH_3.CH_2.CHO$ (*S. 940*). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 292. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 674. Conc. Pottaschelösung polymerisirt den Propionaldehyd zu Propionaldol (S. 484) (THALBERG, *M.* **19**, 154). Ueber freiwillige Oxydation des Propionaldehyds vgl.: JORISSEN, *Ph. Ch.* **22**, 59. Aus Propionaldehyd, Formaldehyd und Aetzkalk entsteht 2-Methyl-2-Methylolpropandiol(1,3) (S. 99).

** **Para-Propionaldehyd*** (*S. 940*). *B.* Siehe ORNDORFF, BALCOM, *Am.* **16**, 647.

** **Meta-Propionaldehyd*** (*S. 941*). *B.* Siehe ORNDORFF, BALCOM, *Am.* **16**, 647. — Geht bei der Destillation mit wenig Salzsäure oder Schwefelsäure in Propionaldehyd über; zerfällt bei längerem Stehen in Propionaldehyd und die polymere Form $(C_3H_6O)_4$.

* **Propylidendiäthyläther, Propiondiäthylacetal** $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5.CH(OC_2H_5)_2$ (*S. 941*). *B.* Beim Stehenlassen von Propionaldehyd mit 1%iger alkoholischer Salzsäure (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3054).

2-Chlorpropanal $C_3H_5OCl + 2H_2O = CH_3.CHCl.CHO + 2H_2O$. *B.* Das Hydrat entsteht neben dem entsprechenden Dipropyläther beim Erhitzen von 1,2-Dichlorpropyläther $CH_3.CHCl.CHCl.O.C_3H_7$ mit Wasser auf 100° (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 341). Man fractionirt und entwässert den bei 86—88° siedenden Antheil mit Vitriolöl bei — 20°. — Stechend riechendes Oel. D^{15}_4: 1,182. Bei der Oxydation durch alkalische $KMnO_4$-Lösung entsteht Essigsäure.

2-Chlorpropanaldipropylacetal $C_9H_{19}O_2Cl = CH_3.CHCl.CH(OC_3H_7)_2$. *B.* Siehe 2-Chlorpropanal (BROCHET). — Flüssig. Kp: 203°. D^{15}_4: 0,990.

Chlorpropionaldehyddiäthylacetal $C_7H_{15}O_2Cl = C_2H_4Cl.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintropfenlassen von 1 Vol. Acroleïn in 2 Vol. unter Eiskühlung mit HCl gesättigten absoluten Alkohols (WOHL, *B.* **31**, 1797; vgl. ALSBERG, *J.* **1864**, 495). — Oel. $D^{10,5}$: 1,03. Liefert, allmählich mit fein gepulvertem KOH vermischt und destillirt, Acroleïnacetal (S. 482).

* **2,3-Dibrompropanal, Acroleïndibromid** $C_3H_4OBr_2 = CH_2Br.CHBr.CHO$ (*S. 942, Z. 26 v. u.*). Kp: 86,4°. D^{15}: 2,198 (LOBRY DE BRUYN, ADRIANI, *R.* **17**, 259). Beim Erwärmen mit viel Wasser auf dem Wasserbade wird innerhalb 1 Stunde fast das gesammte Brom abgespalten, anscheinend unter Bildung von Glycerinaldehyd. Durch 1%ige alkoholische Salzsäure wird Acroleïndibromid in Aethoxybrompropanaldiäthylacetal (S. 484) übergeführt (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3056).

Dimethylacetal $C_5H_{10}O_2Br_2 = CH_2Br.CHBr.CH(OCH_3)_2$. *B.* Aus Acroleïndibromid und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). — Kp_{15}: 108°.

Diäthylacetal $C_7H_{14}O_2Br_2 = CH_2Br.CHBr.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Acroleïndibromid und salzsaurem Formiminoäther in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN). — Oel. Kp_{22}: 127—129°. D: 1,576. Riecht acetalähnlich. Wird von alkoholischem KOH in Monobromacroleïnacetal (S. 482) und dann in Propargylaldehydacetal (S. 483) umgewandelt

2,2,3-Tribrompropanal, $\alpha\alpha\beta$-**Tribrompropionaldehyd** $C_3H_3OBr_3 = CH_2Br.CBr_2.CHO$. *B.* Aus α-Bromacroleïn und Br (PILOTY, STOCK, *B.* **31**, 1386). — Farblose Flüssigkeit. D: 2,51. Kp_{11}: 85,5°. Kp_{760}: oberhalb 155° (unter Zersetzung). Färbt sich am Licht langsam gelb. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mischbar mit Aether, Benzol, Methyl- und Aethylalkohol, mit den beiden letzteren unter starker Erwärmung.

Hydrat $C_3H_3OBr_3 + 2H_2O$. Beim Auflösen des Aldehydes in Wasser von 50°, beim Destilliren des Aldehydes mit Wasserdampf oder beim Liegenlassen desselben an der Luft (PILOTY, STOCK, *B.* **31**, 1386). — Rhombische Tafeln von sechs- oder achteckiger Form. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geruchlos.

* Der **Tribrompropionaldehyd** $C_3H_3OBr_3$ von NIEMILOWICZ (*S. 942, Z. 5 v. u.*) *ist wahrscheinlich die* $\beta\beta\alpha$-*Verbindung* (PILOTY, STOCK, *B.* **31**, 1386).

Propylidentrimethylendisulfon, 2-Aethyltetramethylen-1,3-Disulfon $C_6H_{12}O_4S_2 = CH_2{<}{}^{CH_2.SO_2}_{CH_2.SO_2}{>}CH.C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Propionaldehyd mittels HCl-Gas erhältlichen 2-Aethyltetramethylen-1,3-Disulfids mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1383). — Krystalle. Schmelzp.: 209°.

4. *Butyraldehyde C_4H_8O (*S. 943—949*).

1) ***Normaler Butyraldehyd, Butanal*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$ (*S. 943*).

2,2-Dichlorbutanal, αα-Dichlorbutyraldehyd $C_4H_6OCl_2 = CH_3.CH_2.CCl_2.CHO$. *B.* Entsteht neben 3,3-Dichlorpentanon(2) aus Methyläthylacetylen und HClO (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 543). — Kp_{15}: 108—112°. D^0: 1,34621. D^{16}: 1,32518.

2) ****Isobutyraldehyd, Methylpropanal*** $(CH_3)_2CH.CHO$ (*S. 946*). *B.* Durch Kochen von α-Oxyisovaleriansäure mit PbO_2 und Phosphorsäure (Baeyer, H. v. Liebig, *B.* **31**, 2110). — Bei 7-tägigem Stehen mit α-Bromisobuttersäureester und trockenem Zink entsteht α-Dimethyl-β-Isopropyläthylenmilchsäureäthylester. Mit Formaldehyd und Kalkmilch entsteht 2,2-Dimethylpropandiol. Durch conc. wässerige Cyankaliumlösung wird Isobutyraldehyd in eine Verbindung $C_9H_{17}O_2N$ (s. unten) verwandelt (Kohn, *M.* **19**, 520; Claisen, *A.* **306**, 328).

Reiner Isobutyraldehyd giebt mit alkalischen Agentien lediglich die folgenden Condensationsproducte: a) Mit alkoholischem Kali (3 Mol.-Gew. C_4H_8O auf 1 Mol.-Gew. KOH) ein Oktoglykol $C_8H_{18}O_2$ (2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3), S. 91) und in geringer Menge die entsprechende Oxysäure. — b) Mit sehr wenig alkoholischem Kali bei —20° oder mit conc. Pottaschelösung das Isobutyraldol $C_8H_{16}O_2$ (S. 484). — c) Mit wässerigem Kali ein Gemenge von Aldol $C_8H_{16}O_2$, Oktoglykol $C_8H_{18}O_2$ und Isobuttersäure. — d) Mit Natriumacetatlösung im Rohre bei 180° einen Aldehyd $C_8H_{14}O$ (Hptw. Bd. I, S. 961, Nr. **5**, 2) und das Isobutyrat $C_{12}H_{24}O_3$ des Oktoglykols (S. 153, Z. 8 v. o.) (Fossek, *M.* **2**, 614; Brauchbar, Kohn, *M.* **19**, 16; Franke, Kohn, *M.* **19**, 354).

Alle anderen, früher beschriebenen Condensationsproducte (S. 946, Z. 18—12 v. u., S. 947, Z. 4—47 v. o.) sind zu streichen!

Verbindung $C_9H_{17}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH.C(CH_3)_2.CH(OH) \\ O \qquad\quad C:NH\end{matrix}$ (?). *B.* 20 g Isobutyraldehyd, in 30 g 50%igem Methylalkohol gelöst, werden unter Kühlung mit einer KCN-Lösung (8 g in 16 g Wasser) allmählich versetzt (Ausbeute 13 g) (Claisen, *A.* **306**, 328; vgl. Kohn, *M.* **19**, 520). — Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 157—158°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in siedendem, leicht in Alkohol. Zeigt basische Eigenschaften. Erst bei längerem Stehen der salzsauren Lösung oder beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung ein in NH_4Cl und 2,4,4-Trimethylhexanol(5)-olid(3,6) (S. 274, Z. 4 v. o.).

***Isobutylidenäthylenäther, Glykolisobutylidenacetal** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH.CH<\begin{matrix}O.CH_2\\O.CH_2\end{matrix}$ (*S. 949*). *Darst.* Aus Isobutyraldehyd, Glykol, syrupöser Phosphorsäure und wenig Wasser (Verley, *Bl.* [3] **21**, 276). — Kp: 122—123°. D^{15}: 0,9459.

***2-(α)-Chlorisobutyraldehyd, 2-Chlor-2-Methylpropanal** $C_4H_7OCl = (CH_3)_2CCl.CHO$ (*S. 949*). *B.* Beim Erhitzen von 1,2-Dichlorisobutyläther $(CH_3)_2CCl.CHCl(O.C_4H_9)$ mit Wasser auf 100° oder von Chlorisobutyraldehyddiisobutylacetal (s. u.) mit entwässerter Oxalsäure (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 353). — Bleibt bei —20° flüssig.

***Poly-α-Chlorisobutyraldehyd** $(C_4H_7OCl)_3$ (*S. 949*). *B.* Beim Schütteln von 2 Vol. α-Chlorisobutyraldehyd mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 356).

Diisobutylacetal $C_{12}H_{25}O_2Cl = (CH_3)_2CCl.CH(O.C_4H_9)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1,2-Dichlorisobutyläther mit Wasser (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 359). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von α-Chlorisobutyraldehyd und Isobutylalkohol (Br.). — Flüssig. Kp: 218°. Kp_{15}: 102°. D^{15}_4: 0,935. n_D: 1,426.

αβ-Dichlorisobutyraldehyd, 2,3-Dichlor-2-Methylpropanal $C_4H_6OCl_2 = CH_2Cl.CCl(CH_3).CHO$. *B.* Beim Chloriren von Isobutylalkohol in der Wärme (Brochet, *A. ch.* [7] **10**, 372). — Kp: 122—123°.

S. 949, Z. 23 v. u. statt: „$C_4H_6Br_3O.C_4H_{10}O$" lies: „$C_4H_7Br_3O.C_4H_{10}O$".

5. *Valeraldehyde $C_5H_{10}O$ (*S. 949—954*).

1) ***Normal Valeraldehyd, Pentanal*** $CH_3.[CH_2]_3.CHO$ (*S. 949*).

***5-Aminopentanal, δ-Aminovaleraldehyd** $C_5H_{11}ON = NH_2.CH_2.(CH_2)_3.CHO$ (*S. 949*). *B.* Durch Erhitzen von N-Aethylpiperidinoxyd, neben Aethylen und N-Aethylpiperidin (Wernick, Wolffenstein, *B.* **31**, 1560). Durch Erhitzen von N-Propylpiperidinoxyd, neben Propylen (Auerbach, W., *B.* **32**, 2513). — Kp_{55}: 110—111° (W., *B.* **26**, 2991). Verbrennungswärme: Delépine, *C. r.* **126**, 1796. — Der Aminovaleraldehyd reagirt tautomer im Sinne der beiden Formeln I: $H_2N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CHO.CH_2\end{matrix}>CH_2$ oder II: $O:NH<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$ als Aminovaleraldehyd und Piperidin-N-Oxyd: er liefert mit CS_2 Piperidindithiocarbamat und bei der Benzoylirung nach Schotten-Baumann eine sich von der Formel II ableitende

Benzoylverbindung (s. Spl. zu Bd. II, S. 1194). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht dagegen eine leicht veränderliche, ölige Säure (δ-Oxyvaleriansäure?), aus der bei weiterer Einwirkung von N_2O_3 Bernsteinsäure hervorgeht (MAASS, W., *B.* **31**, 2687). Bei der Reduction mittels Zink und Salzsäure entsteht Piperidin. HNO_3 oxydirt zu Bernsteinsäure. $NaHSO_3$ erzeugt Piperidinsulfonsäure. — *$C_5H_{11}ON.HCl$. Schmelzp.: 141° (W., W., *B.* **31**, 1560).

2) ***Isovaleraldehyd, 2-Methylbutanal(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$ (*S. 950*). *B.* Entsteht neben Methylisopropylketon beim Erhitzen von Amylenbromid (vermuthlich 1,2-Dibrom-2-Methylbutan enthaltend) mit PbO und Wasser auf 135° (MICHAILENKO, *Ж.* **27**, 57). — *Darst.* In 1 kg auf 100° erhitztes Fuselöl giesst man allmählich ein Gemisch aus 1100 g $K_2Cr_2O_7$, 900 g Schwefelsäure und 2250 g Wasser und fractionirt das durch geschmolzenes Natriumacetat entwässerte ölige Destillat. Durch Zusatz von 10% Essigsäureanhydrid kann der isolirte Aldehyd völlig getrocknet werden (BOUVEAULT, ROUSSET, *Bl.* [3] **11**, 301). Man trägt während ½ Stunde ein kaltes Gemisch aus 114 g $Na_2Cr_2O_7$, 148 g Schwefelsäure und 350 g Wasser in 200 g siedenden Isoamylalkohol ein und erhitzt noch ¼ Stunde lang (KOHN, *M.* **17**, 127). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308).

Isovaleraldehyd wird durch wenig festes Kali bei gewöhnlicher Temperatur zu Valeraldol (S. 485) polymerisirt; durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entsteht Valeraldol und 2-6-Dimethyl-3-Methylalhepten(3) $C_{10}H_{18}O$ (S. 481). Bei 4-stdg. Erhitzen mit Pottasche entsteht (im Gegensatz zu REYCHLER's (*Bl.* [3] **15**, 971) Angaben) der gleiche Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und ein unter 18 mm Druck bei 140—146° siedender Körper $(C_5H_{10}O)_n$ (KOHN, *M.* **17**, 146; *M.* **18**, 189). Beim Kochen mit Salpetersäure von 20% wird neben Dinitrobutan bezw. Zersetzungsproducten desselben Hydroxylamin gebildet (PONZIO, *J. pr.* [2] **53**, 432). Beim Erwärmen mit Acetylaceton und Eisessig + Natriumacetat entsteht 2-Methyl-5-Aethanoylhepten(3)-on(6) (Spl. zu Bd. I, S. 1023).

***Isoamylisoamylidenamin** $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.N:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 952*). *B.* Siehe BERG, *A. ch.* [7] **3**, 346. — Kp: 180,5°. Spec.-Gew., Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

***γ-Bromisovaleraldehyd** $C_5H_9OBr = (CH_3)(CH_2Br)CH.CH_2.CHO$ (*S. 953*). *B.* Entsteht auch beim Kochen von 240 g Isoamyläther mit 15 g Schwefel und 260 g Brom (GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 890).

3) ***Methyläthylacetaldehyd, 2-Methylbutanal(1)*** $C_2H_5.CH(CH_3).CHO$ (*S. 953*).

α-Oxybuttersaurer Valeraldehyd $C_9H_{16}O_3 = C_2H_5.CH<\overset{CO.O}{\underset{O}{}}>CH.C_4H_9$.

a) ***d-α-Oxybuttersaurer i-Valeraldehyd.*** Kp: 220°. D^{15}: 1,032. n_D: 1,4434. $[\alpha]_D$: 6,5° (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 497).

b) ***d-α-Oxybuttersaurer d-Valeraldehyd.*** Kp: 225°. D^{15}: 1,036. n_D: 1,4463. $[\alpha]_D$: 8,4° (G., J.).

4) ***Trimethylacetaldehyd, Dimethylpropanal*** $(CH_3)_3C.CHO$ (*S. 954*). *B.* Beim Glühen eines Gemenges aus ameisensaurem und trimethylessigsaurem Baryum (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 353). Findet sich auch unter den Reductionsproducten eines Gemisches von Trimethylessigsäure und Trimethylessigsäurechlorid durch Natriumamalgam (T.). — Schmelzp.: 3°. Kp: 74°. D^{17}: 0,7927.

7. *Aldehyd $C_7H_{14}O$ (*S. 954—956*).

***Oenanthaldehyd, Heptanal** $CH_3.(CH_2)_5.CHO$ (*S. 954*). *B.* Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, *C.* **1898** I, 439). Beim Kochen mit Salpetersäure von 20% entstehen NH_3O, Dinitrohexan, Oenanthsäure. Mit Bromisobuttersäureester und Zink entsteht α-Dimethyl-β-Oxypelargonsäureester (S. 233).

S. 955, Z. 7 v. u. statt: „$C_8H_{16}O_2$" lies: „$C_8H_{16}N_2$".

Oenanthodiäthylacetal $C_{11}H_{24}O_2 = C_6H_{13}.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Oenanthol mit 1%iger alkoholischer Salzsäure (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3054). Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Oenanthol mit salzsaurem Formiminoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1014). — Wasserhelles Oel. Kp: 200—202° (bei öfterem Destilliren etwas niedriger: ca. 192—195°) (CL.). Kp_{774}: 204—205° (Faden i. D.) (F., G.). D^{17}: 0,836. Riecht angenehm.

8. *Aldehyde $C_8H_{16}O$ (*S. 956*).

3) ***Oktanal*** $CH_3.(CH_2)_6.CHO$. *B.* Durch Oxydation von normalem Oktylalkohol (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** I, 1043). — Kp_{10}: 60—63°. D^{15}: 0,827. Giebt mit β-Naphtyl-

amin + Brenztraubensäure eine bei 234° schmelzende Heptyl-β-Naphtocinchoninsäure. Verbindet sich mit PH_4J zu einer Verbindung vom Schmelzp.: 115,5°.

B. *Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ (*S. 957—962*).

1. *Acrylaldehyd, Acroleïn, Propenal $C_3H_4O = CH_2:CH.CHO$ (*S. 957*). *Darst.* Durch Destilliren von Glycerin mit Borsäure (WOHL, NEUBERG, *B.* **32**, 1352) — Verbindet sich heftig mit Hydrazinhydrat zu Pyrazolin (Hptw. Bd. IV, S. 487). Bei der Einwirkung ½%iger alkoholischer Salzsäure entsteht Aethoxypropionaldehyddiäthylacetal (S. 484, Z. 5 v. o.) (FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3056). {Salzsäuregas, in ein Gemisch von Acroleïn und absolutem Alkohol geleitet, bildet} Chlorpropionaldehyddiäthylacetal (S. 479) (W., *B.* **31**, 1797). Acroleïn giebt mit Carbolsäure und conc. Schwefelsäure Heliotropfärbung (BARBET, JANDRIER, *C.* **1897** II, 227).

Acroleïnacetal $C_7H_{14}O_2 = CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch langsames Destilliren von mit fein gepulvertem KOH allmählich versetztem Chlorpropionaldehyddiäthylacetal (S. 479) (WOHL, *B.* 31, 1798). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{762}: 123,5°. D^{15}: 0,85425. Mischbar mit Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser, riecht eigenartig, nicht unangenehm; wird von verdünnter Salzsäure schon in der Kälte verseift. Vereinigt sich mit HClO zu Oxychlorpropionacetal (S. 484). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht das Acetal des Glycerinaldehydes (S. 488).

α-Bromacroleïn $C_3H_3OBr = CH_2:CBr.CHO$. *Darst.* Man trägt in die siedende Lösung von 80 g Na-Acetat in 80 ccm Wasser 100 g Dibrompropionaldehyd ein, leitet einen starken Dampfstrom durch die Flüssigkeit und fängt ca. 100 ccm des Destillates auf, aus welchem sich die monomolekulare Verbindung (ca. 40 g) abscheidet; der Destillationsrückstand wird zum Theil unter Polymerisation fest (PILOTY, STOCK, *B.* 31, 1385). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruch. Kp_{11}: 28,5°. Kp_{14}: 37°. Kp_{27}: 99°. Kp_{420}: 111°. Kp_{749}: ca. 120° unter allmählicher Zersetzung. D: 1,68. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an.

Monobromacroleïndiäthylacetal $C_7H_{13}O_2Br = C_2H_2Br.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf $\alpha\beta$-Dibrompropionaldehyddiäthylacetal (S. 479, Z. 20 v. u.) (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). — Kp: 181—183°. Liefert bei weiterer Einwirkung von alkoholischer Kalilauge das Acetal des Propargylaldehydes (S. 483).

2. *Crotonaldehyd, Buten(2)-al $C_4H_6O = CH_3.CH:CH.CHO$ (*S. 959*). *B.* Bei Einwirkung von Acetylen auf verdünnte Schwefelsäure ($1 H_2SO_4 + 1 H_2O$) (BERTHELOT, *C. r.* **128**, 336). — Zur *Darst.* vgl.: CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 197. — Verbindet sich heftig mit Hydrazin zu Methylpyrazolin $C_4H_8N_2$. Sowohl durch Oxydation mit Silberoxyd, wie durch freiwillige Oxydation an der Luft entsteht nur gewöhnliche Crotonsäure (Schmelzp.: 71°). Durch Reduction mit dem Zinkkupferpaar entsteht als Hauptproduct Dipropenylglykol $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH.CH_3$, daneben Crotylalkohol, wenig Butyraldehyd, aber kein Butylalkohol (CH.).

3. *Aldehyde C_5H_8O (*S. 960—962*).

1) ****Guajol, 2-Methyl-Buten(2)-al*** $CH_3.CH:C(CH_3).CHO$ (*S. 960*). *B.* Bei der Destillation von Guajakharzsäure und Guajacinsäure (DÖBNER, LÜCKER, *C.* **1897** I, 167).

6. *Aldehyde $C_{10}H_{18}O$ (*S. 961—962*).

1) ****Diisovaleraldehyd, 2,6-Dimethyl-3-Methylal-Hepten(3), α-Isopropyl-β-Isobutylacroleïn*** (*S. 961*) $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CHO).CH(CH_3)_2$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 2117). *B.* Bei 3-tägigem Schütteln von 100 Thln. Isovaleraldehyd mit 100 Thln. Aceton, 100 Thln. Sodalösung von 10% und 600 Thln. Wasser (T., KR., *B.* **28**, 2118). Entsteht neben Valeraldol $C_{10}H_{20}O_2$ (S. 485) und wenig Isovaleriansäure durch Eintröpfeln bei unterhalb 30° von 100 g alkoholischer 18%iger Kalilauge in 100 g frisch destillirten Isovaleraldehyd (KOHN, *M.* **17**, 132). Man neutralisirt nach 2 Stunden mit Schwefelsäure, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Vom ätherischen Auszug wird der Aether verjagt, und der Rückstand im Vacuum destillirt. — Kp_{18}: 84°. Oxydirt sich äusserst leicht. Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 133° (KOHN., *M.* 17, 136). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen α-Isopropyl-β-Isobutylacrylsäure, Isovaleriansäure, Isobuttersäure und Essigsäure.

C. *Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$ (*S. 962*).

Propargylaldehyd, Propinal C_3H_2O = CH:C CHO. *B.* Durch Erwärmen seines Dimethyl- oder Diäthyl-Acetals (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, *B.* **31**, 1022). — Dünnflüssiges Oel. Kp: 59—61°. Leicht löslich in Wasser; greift Augen und Nase heftig an. Giebt mit ammoniakalischer Ag-Lösung eine weisse, mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung eine orange Fällung. Wird von verdünntem, wässerigem Alkali in Acetylen und Ameisensäure zerlegt.

Dimethylacetal $C_5H_8O_2$ = CH:C.CH$(OCH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethylacetal des Acroleïndibromides (S. 479) und alkoholischer Kalilauge (CLAISEN). — Kp: 110°.

Diäthylacetal $C_7H_{12}O_2$ = CH:C.CH$(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Diäthylacetal des Acroleïndibromids (CLAISEN). — Oel. Kp: 139—141°; riecht süsslich-campherartig. — Ag-Verbindung $C_7H_{11}O_2$.Ag. Weisse Nadeln, die beim Erhitzen nur schwach verpuffen.

*Aldehyde C_6H_8O (*S. 962*).

2) ***Δ^1-Cyclopentenaldehyd(1), 1-Methylalcyclopenten(1)*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{} \\ CH_2.CH \end{matrix}\!\!>$C.COH. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 2,7-Dioxykorksäure (S. 401) mit PbO_2, Eisessig und 25%iger Phosphorsäure (BAEYER, v. LIEBIG, *B.* **31**, 2107). — Farblose Flüssigkeit; riecht bittermandelölartig. Ziemlich leicht löslich in Wasser; flüchtig mit Wasserdampf; leicht zersetzlich. Wird von Ag_2O zur Δ^1-Cyclopentencarbonsäure(1) oxydirt. Das Phenylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bald gelb werden und sich in ein rothes Harz verwandeln.

Isolauronolaldehyd $C_9H_{14}O$. *B.* Durch Destillation von Calciumisolauronat (S. 211) mit Calciumformiat (BLANC, *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 212). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{760}: 170°. D^{15}: 0,8930. Schwer löslich in Wasser. Giebt eine Disulfitverbindung und beim Erhitzen mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin eine Verbindung vom Schmelzp.: 257—258°.

Camphenilanaldehyd $C_{10}H_{16}O$ = $\begin{matrix} CH_2.CH \\ | \quad C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3) \end{matrix}\!\!>$CH.CHO? *B.* Durch Reduction des Camphenilnitrits mit Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig oder Natrium und Alkohol (JAGELKI, *B.* **32**, 1499). — Kp_{10}: 90°. Verbindet sich mit Bisulfit

E. *Aldehyde $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 963—965*).

I. *Glykolaldehyd, Aethanolal $C_2H_4O_2$ = $CH_2(OH)$.CHO (*S. 963*). *B.* Durch Oxydation von Glykol mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 3). — *Darst.* Dioxymaleïnsäure wird mit wenig Wasser bei 50—60° zersetzt, dann in starkem Vacuum bei 40° das Wasser abgedampft; man steigert nun die Temperatur allmählich und erhält bei etwa 100° ein syrupdickes Destillat, das allmählich krystallisirt (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 575; vgl. auch FENTON, *Soc.* **67**, 775; *Soc.* **71**, 375). — Farblose, schiefe Platten. Schmelzp.: 95—97°; besitzt süssen Geschmack. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether. Etwas flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen. Die Lösungen der Verbindung zeigen nach mehrtägigem Stehen das auf das einfache Mol.-Gewicht $C_2H_4O_2$ stimmende, kryoskopische Verhalten. Durch Hefe wird die Substanz nicht angegriffen. Beim Erhitzen im Vacuum auf 100° entsteht eine feste, gummiartige Masse, welche einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ enthält. Durch Erhitzen auf 130—140°, oder durch 20-stdg. Stehen der schwach alkalischen wässerigen Lösung (1%ige Natronlauge oder Calciumhydrat) erhält man ein Kohlehydrat, das mit Phenylhydrazin β-Acrosazon liefert (F., J., *Chem. N.* **80**, 177). Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht Glyoxalphenylosazon.

Dimethylacetal $C_4H_{10}O_3$ = $CH_2(OH)$.CH$(OCH_3)_2$. *B.* Beim 2-tägigen Stehenlassen von Glykolaldehyd mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3055). — Flüssig. Kp_{749}: 158—159° (corr.).

1,5-Bis-Aethoxydichlormethyl-Tetroxan $C_{10}H_{16}O_6Cl_4$ =
$C_2H_5O.Cl_2C.HC<^{O.CH_2.O}_{O.CH_2.O}>CH.CCl_2.OC_2H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Bis-Tri-

chlormethyl-Tetroxan (S. 475) mit conc. Na-Alkoholatlösung auf 100°, neben etwas Bis-Dichlormethylen-Tetroxan (S. 475) (PINNER, *B.* **31**, 1932). — Dicke, glänzende, zu Krusten vereinigte Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 114°.

2. *α-Oxypropionaldehyd, Propanol(2)-al $C_3H_6O_2$ = $CH_3.CH(OH).CHO$ (*S. 963*).

*α- oder β-Aethoxypropionaldehyddiäthylacetal $C_9H_{20}O_3$ = $CH_2(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ (*S. 963, Z. 25 v. o.*). *B.* Beim Zufügen der Lösung von 1,1 Thl. Acroleïn (S. 482) in 1½ Thl. Alkohol zur stark gekühlten Lösung von 2,8 Thln. salzsaurem Formiminoäther in 3 Thln. Alkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1014). — Flüssig. Kp_{16}: 81—82°. Kp_{760}: 184—186° (unter geringer Zersetzung). D: 0,893. Schwer löslich in Wasser; riecht angenehm erfrischend.

Verbindung $C_9H_{20}O_3$ = $CH_3.CH(OC_3H_7).CH(OH).O.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 16,5 g Natrium in 175 g Propylalkohol allmählich mit 75 g Jod (KESSLER, *J. pr.* [2] **48**, 237). Man neutralisirt mit Weinsäure und fractionirt schliesslich im Vacuum. — Lichtbrechendes Oel. Kp_{26-28}: 111—114°. Beim Erhitzen mit Essigsäure entstehen Propylacetat und Oxypropionaldehyd(?).

Oxychlorpropionacetal $C_7H_{15}O_3Cl$ = $CH_2Cl.CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_2(OH).CHCl.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Acroleïnacetal (S. 482) und HClO in wässeriger Lösung (WOHL, *B.* **31**, 1799). — Farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel. Kp_{32}: 126°. Löslich in Wasser. Liefert, unter vermindertem Druck über KOH destillirt, Epihydrinaldehydacetal (S. 488), beim Kochen mit K_2CO_3-Lösung Glycerinaldehydacetal (S. 488).

Aethoxybrompropionacetal $C_9H_{19}O_3Br$ = $CH_2Br.CH(O.C_2H_5).CH(O.C_2H_5)_2$ oder $CH_2(O.C_2H_5).CHBr.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Beim 40-stdg. Erhitzen von Acroleïndibromid (S. 479) mit der 3-fachen Menge 1%iger alkoholischer Salzsäure auf 100° (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3056). — Flüssig. Kp_{14}: 103—104° (corr.). D^{15}: 1,185. Sehr wenig löslich in Wasser; riecht nicht stechend.

3. *Aldehyde $C_4H_8O_2$ (*S. 963—965*).

1) ***Butanol(2)-al*** $C_2H_5.CH(OH).CHO$ (*S. 963*).

*α- oder β-Aethoxybuttersäurealdehyddiäthylacetal $C_{10}H_{22}O_3$ = $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ (*S. 963, Z. 28 v. u.*). *B.* Aus Crotonaldehyd (S. 482) und salzsaurem Formiminoäther in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). — Flüssig. Kp_{14}: 73—74°. Schwer löslich in Wasser; riecht Umbelliferon-ähnlich.

2) ***Butanol(3)-al, β-Oxybutyraldehyd, Aldol*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$ (*S. 963*). *Darst.* In 200 g Wasser von 0° werden allmählich 100 g frisch aus Paraldehyd dargestellter Acetaldehyd eingetragen. Unter gutem Umrühren lässt man nach dem Abkühlen auf —12° langsam eine Lösung von 2,5 g KCN in 100 g Wasser zufliessen und dann ca. 30 Stunden in der Kälte stehen. Zur Erleichterung des Ausätherns giebt man pulveriges NaCl zu und rectificirt schliesslich den Aetherrückstand unter 20 mm Druck. (Ausbeute 40—45% der Theorie) (CLAISEN, *A.* **306**, 323). — Kp_{20}: 83°. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 676.

4. Aldehyde $C_6H_{12}O_2$.

1) ***2-Methyl-Pentanol(3)-al(1), Propionaldol*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CHO$. *B.* Man lässt gleiche Volumina von conc. Pottaschelösung und Propionaldehyd im verschlossenen Gefäss stehen. Nach einer Stunde tritt Reaction ein. Die obere ölige Schicht wird gewaschen und im Vacuum fractionirt (THALBERG, *M.* **19**, 154). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{23}: 94—96°. Löslich in Wasser. Zerfällt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck in Propionaldehyd und Methyläthylacroleïn (Hptw. Bd. I, S. 960). Durch Reduction entsteht das entsprechende Glykol (S. 227, Nr. **5**, 6), durch mässige Oxydation die Oxysäure (S. 91, Nr. **5**, 8), durch energische Oxydation Diäthylketon.

2) ***2,2-Dimethyl-Butanol(3)-al(1)*** $CH_3.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Man schüttelt ein äquimolekulares Gemisch von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd mit gesättigter wässeriger Pottaschelösung und äthert aus (LILIENFELD, TAUSS, *M.* **19**, 78). — Dickes Oel. Kp_{22}: 88—90°. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung auf 80—90°, unter Bildung von Isobutyr- und Croton-Aldehyd. Liefert ein Oxim $C_6H_{13}O_2N$ und bei der Reduction ein Glykol $C_6H_{14}O_2$ (S. 91, Nr **5**, 5).

5. 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-al(1), Diisobutyraldehyd, Isobutyraldol $C_8H_{16}O_2$

= $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Entsteht neben Isobuttersäure bei 14-tägigem

Stehen von 1 Vol. Isobutyraldehyd mit 1 Vol. Kalilauge (92,347 g KOH in 1 L. Wasser) (BRAUCHBAR, *M.* **17**, 637). — Durch langsames Eintröpfeln bei —20° von 20 g alkoholischer 5%iger Natronlauge in 20 g Isobutyraldehyd (FRANKE, *M.* **17**, 673). — *Darst.* Bei 6-wöchentlichem Stehen im verschlossenen Gefäss von 1 Vol. Isobutyraldehyd mit 1 Vol. gesättigter Pottaschelösung (BR., *M.* **17**, 643). — Erstarrt bei längerem Liegen in einer CO_2-Atmosphäre zu zerfliesslichen, bei 90—92° schmelzenden Krystallen. Kp: oberhalb 180°. Kp_{17}: 104—109°. Wird bei längerem Erhitzen in Isobutyraldehyd zurückverwandelt. Giebt durch Einwirkung von Diamid das Isobutylidenazin (S. 489) (FRANKE, *M.* **19**, 524). Bei längerem Stehen mit Kalilauge (92,347 g in 1 L.) entsteht Diisopropylglykol (S. 91). Bei der Reduction mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure + Alkohol entsteht ebenfalls Diisopropylglykol, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ + verd. Schwefelsäure 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Säure(1) (S. 231).

Acetylderivat $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{15}O_2.C_2H_3O$. Kp_{18}: 136—139° (BRAUCHBAR, *M.* **17**, 644).

6. Aldol $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Durch Condensation von Isobutyraldehyd mit Isovaleraldehyd mittels Pottasche oder festem Kali (LILIENFELD, TAUSS, *M.* **19**, 71).

7. 2,6-Dimethyl-3-Methylal-Heptanol(4), Valeraldol $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH(CHO).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd (S. 481) durch Einwirkung von wenig festem KOH (KOHN, *M.* **18**, 189). — Dickes, farbloses Oel, von schwachem Geruch. Kp_{18}: 120°. Wird bei längerem Aufbewahren zäh. Spaltet sehr leicht Wasser ab unter Bildung des ungesättigten Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ (S. 482), so durch längere Einwirkung von KOH oder Pottasche, beim Erhitzen unter Luftdruck, oder mit Schwefelsäure. Bildet ein Oxim. Wird durch Permanganat zu 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptanol(4) (S. 232—233) oxydirt.

F. *Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 965—967*).

1. *Glyoxal, Aethandial $C_2H_2O_2$ = CHO.CHO (*S. 965*). *Darst.* {In einem Cylinder von 1/4 L. Inhalt.... eingegossen}. Nach 5—8 Tagen verdunstet man die (homogen gewordene, farblose) Lösung bei 25—30 mm Druck (SPIEGEL, *B.* **28** Ref., 986) {und fällt mit conc. Natriumdisulfitlösung (LIUBAWIN, *B.* **10**, 1366)}. — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 297. Verbindet sich mit HCN zu Mesoweinsäure- und Traubensäurenitril. Beim Abdampfen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht der Körper $C_4H_5N_3O_3$ (S. 492, Z. 23 v. u.) (MIOLATI, *B.* **28** Ref., 620; SCHOLL, *B.* **30**, 1288).

Glyoxaldiäthylenat, Aethan-1,2-Tetroxydiäthan $C_6H_{10}O_4 = C_2H_4 \lt \begin{matrix} O.CH.O \\ \vdots \\ O.CH.O \end{matrix} \gt C_2H_4$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus 20 g Glyoxal und 40 g Glykol (DONCIU, *M.* **16**, 8). Man versetzt das Product nach einigen Stunden mit 2 Vol. Wasser und schüttelt mit Aether aus. Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_{11}O_4Cl$ (s. u.) mit Natriumäthylat (D.). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 134—135°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit conc. Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht Aethylenbromid.

Verbindung $C_6H_{11}O_4Cl$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Einleiten von Chlor in auf 140° (zuletzt bis auf 180°) erhitztes Aethylenglykol (DONCIU, *M.* **16**, 4). Man extrahirt mit Aether. — Dickflüssig. Nicht destillirbar. Mit Natriumäthylat entsteht Aethantetroxydiäthan.

Verbindung $C_{10}H_{18}O_4$. *B.* Bei der Condensation der alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und 1 Mol.-Gew. Glyoxal mittels concentrirter wässeriger Pottaschelösung. Es entstehen eine mono- und eine dimolekulare Modification. Erstere ist ein Oel vom Kp_{21}: 110°; letztere bildet Krystalle vom Schmelzp.: 54° und Kp_{21}: 139° (v. HORNBOSTEL, SIEBNER, *M.* **20**, 835).

Verbindung $C_{10}H_{19}O_4$? *B.* Bei der Condensation von Isobutyraldehyd mit Glyoxal mittels alkoholischen Kalis (v. HORNBOSTEL, SIEBNER, *M.* **20**, 836). Bei der Reduction der Verbindung $C_{10}H_{18}O_4$ (s. o.) (v. H., S.). — Farbloses, krystallinisches Product. Schmelzp.: 123—124°. Kp_{16}: 184°.

2. *Aldehyde $C_3H_4O_2$ (*S. 966*).

1) ****Methylglyoxal, Propanonal*** $CH_3.CO.CHO$ (*S. 966*). *B.* Bei der Destillation der Lösung von symmetrischem Dioxyaceton (S. 100) in verdünnter Schwefelsäure (PINKUS,

B. **31**, 36). Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Bromwasser auf Propylenglykol (S. 89) im Sonnenlicht (Kling, *C. r.* **129**, 219).

2) ***Malonsäurealdehyd, Propandial*** $CH_2(CHO)_2$.

Nitromalonsäurealdehyd $C_3H_3O_4N = CH(NO_2)(CHO)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Mucobromsäure (S. 253) in verdünntem Alkohol bei ca. 50° entsteht das Na-Salz (Hill, Sanger, *B.* **15**, 1908; H., Torrey, *Am.* **22**, 89). Der freie Aldehyd entsteht aus dem Silbersalz durch Einwirkung von HCl in trockenem Aether. — Kleine Prismen aus Aether. Schmelzp.: 50—51°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; ziemlich leicht in Ligroïn. Zersetzt sich in wässeriger Lösung unter Bildung von Ameisensäure und Trinitrobenzol. Giebt mit Aceton in alkalischer Lösung p-Nitrophenol. — $Na.C_3H_2O_4N + H_2O$. Dünne Nadeln aus Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Scheint in reinem Zustande farblos zu sein. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Pb\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

3. *Acetessigaldehyd, Butanon(3)-al, Oxymethylenaceton $C_4H_6O_2 = CH_3.CO.CH_2.CHO = CH_3.CO.CH{:}CH(OH)$ (*S. 966*).

B. {Das Natriumsalz entsteht .... alkoholfreiem Natriumäthylat} oder einfacher Natrium (Claisen, Roosen, *A.* **278**, 274) und {10 Thln. absolutem Aether .... (Claisen, Stylos, *B.* **21**, 1144)}. Vgl. Höchster Farbw. D.R.P. 45 367; *Frdl.* **II**, 546. — Mit Hydrazinhydrat entsteht Methylpyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 515, Nr. 3). {Das Natriumsalz erzeugt mit Hydroxylamin} 1-Methyl-3-$\alpha\gamma$-Dioximinobutylisoxazolin (S. 493). (Vgl. Scholl, *B.* **30**, 1292.)

3a. Aldehyde $C_5H_8O_2$.

1) ***Lävulinaldehyd, Pentanon(4)-al*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$. *B.* Beim $^1/_4$-stdg. Kochen seines in der 6-fachen Menge siedenden Wassers gelösten Dimethylacetals (s. u.) mit 40%iger Salzsäure (Harries, *B.* **31**, 43). — Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —21°. $Kp_{8.5}$: 66°. Kp_{12}: 70° (Faden i. D.). Kp_{760}: 186—188° unter geringer Zersetzung. D^{16}: 1,0156. Riecht aldehydartig, doch etwas stechend. In jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Flüchtig mit Wasserdampf. Reducirt Fehling'sche oder ammoniakalische Ag-Lösung momentan in der Kälte. Aetzt die Haut stark. Wird von conc. Natronlauge tiefbraun, von conc. Schwefelsäure roth gefärbt. Wird von Ag_2O leicht zu Lävulinsäure (S. 241) oxydirt. Das in ätherischer Lösung erhältliche Ammoniakadditionsproduct liefert beim Kochen mit verdünnter Essigsäure und bei der trockenen Destillation α-Methylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 68). Mit Phenylhydrazin entsteht Methylphenyldihydropyridazin (Spl. zu Bd. IV, S. 525).

Na-Bisulfitverbindung. Eisblumenartige Gebilde aus 60%igem Alkohol. Färbt beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure einen mit Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. — Das gut krystallisirende Semicarbazon ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Aether.

Dimethylacetal $C_7H_{14}O_3 = CH_3.CO.(CH_2)_2.CH(OCH_3)_2$. *Darst.* Man löst 500 g α-Methylfurfuran (Spl. zu Bd. III, S. 692) in 1500 ccm Methylalkohol, fügt 20 g 80%ige alkoholische Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden; die dunkelbraune Lösung wird dann in $^1/_2$ Vol. Wasser gegossen, mit K_2CO_3 entsäuert und getrocknet; nachdem der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt worden ist, liefert das mit K_2CO_3 getrocknete Rohöl bei 10 mm Druck eine Fraction von 60—110°, die das Dimethylacetal, und eine von 180—220°, welche Polymerisations- und Condensations-Producte desselben enthält (Harries, *B.* **31**, 41). — Wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 79—80°. Kp_{17}: 87—88°. D^{18}_{18}: 0,9684. Riecht eigenthümlich brenzlich. Löslich in ca. 6 Thln. siedenden Wassers, ziemlich leicht in kaltem Wasser. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Reducirt Fehling'sche Lösung selbst bei längerem Kochen nur schwach, ammoniakalische Ag-Lösung dagegen sofort schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Alkalische $KMnO_4$-Lösung wird sofort reducirt. Alkalische Bromlösung spaltet $CHBr_3$ ab. Liefert mit Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon, welches allmählich in Methylphenyldihydropyridazin übergeht. Das Oxim ist gleichfalls ölig. Polymerisirt sich beim Stehen mit verdünnten Säuren zu einem in Wasser unlöslichen Oel, das im Vacuum bei 180—220° siedet. Wird von verdünnter Schwefelsäure nur langsam, von verdünnter Salzsäure dagegen schon bei $^1/_4$-stdg. Kochen in Lävulinaldehyd übergeführt.

Diäthylacetal $C_9H_{18}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Methylfurfuran mit alkoholischer Salzsäure (Harries, *B.* **31**, 43). — Flüssig. Stark lichtbrechend. Kp_{11-12}: 92—93°. Riecht angenehm. In Wasser ziemlich schwer löslich.

2) ***Isobutyrylformaldehyd, 2-Methyl-Butanon(3)-al(4)*** $(CH_3)_2CH.CO.CHO$. *B.* Aus Glyoxylisobuttersäure bezw. dem Lacton der Dioxyacetyldimethylessigsäure (S. 318) beim Erhitzen mit Wasser durch Abspaltung von CO_2 (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 861). — Prismen. Schmelzp.: 95°. Löslich in Alkohol und Aether. Flüchtig mit Wasserdampf. Schmeckt süsslich, später kratzend. Riecht caramelartig. Wird von NaOH in α-Oxyisovaleriansäure übergeführt.

5. Doppelaldehyd der Korksäure, Oktandial $C_8H_{14}O_2 = HOC.(CH_2)_6.CHO$. *Darst.* Man leitet Wasserdampf durch die Mischung von dioxysebacinsaurem Baryum (60 g), PbO_2 (98 g) und der zur Bindung des Ba und Pb nöthigen Menge 25%iger Phosphorsäure und äthert das mit Ammonsulfat gesättigte Destillat aus (BAEYER, *B.* **30**, 1963). — Farbloses Oel. Kp_{30}: 140—145°. Kp_{760}: 230—240° unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung riecht önantholartig. Polymerisirt sich schnell. Wird von $KMnO_4$ zu Korksäure oxydirt.

Polymeres Oktandial $(C_8H_{14}O_2)_x$. *B.* Beim Aufbewahren von reinem Oktandial (BAEYER, *B.* **30**, 1963). — Kautschukartige Masse. Geht beim Destilliren (230—240° unter gewöhnlichem Druck) oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in den monomolekularen Aldehyd über.

G. *Aldehyde $C_nH_{2n-4}O_2$ bis $C_nH_{2n-6}O_2$ (S. *967*).

Aldehydalkohol $C_8H_{12}O_2$ bezw. $C_8H_{10}O_2$ aus grünen Pflanzentheilen. Das reducirende Destillat, welches durch Destillation von Pflanzenblättern mit Wasserdampf erhalten wird, giebt mit m-Nitrobenzhydrazid $C_6H_4(NO_2).CO.NH.NH_2$ krystallisirbare Condensationsproducte (Schmelzpunkt wechselnd) von der Zusammensetzung $C_{15}H_{17}O_4N_3$ bezw. $C_{15}H_{15}O_4N_3$. Durch Destillation dieser Condensationsproducte mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ein Oel, welches unter 20 mm Druck zur Hälfte bei 70°, zur Hälfte bei 90° siedet. Dieses Oel liefert bei erneuter Behandlung mit m-Nitrobenzhydrazid a) ein Hydrazon $C_{15}H_{15}O_4N_3$, Schmelzp.: 235—237°, gelbe Nädelchen, schwer löslich in Alkohol, und b) ein Hydrazon $C_{15}H_{17}O_4N_3$, Schmelzp.: 154°, farblose Blättchen, leicht löslich in Alkohol (CURTIUS, REINKE, *C.* **1897 II**, 364).

2-Methyl-Okten(2)-on(6)-al(8) $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CHO = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH:CH(OH)$. *B.* Beim Erhitzen von Methylhexenonbrenztraubensäure (S. 350) auf 90—100° (LÉSER, *C. r.* **128**, 109). — *Darst.* Durch Condensation von Methylheptenon und Aethylformiat in Gegenwart von Na-Aethylat (L., *Bl.* [3] **21**, 969). — Farblose, angenehm wie Citronellal riechende Prismen. Schmelzp.: 73°. Kp_{10}: 108—110°. Kp: 205—210°. Durch Einwirkung von 80%iger Schwefelsäure entsteht das isomere 2,8-Oxy-2-Methylokten(7)-on(6). Das Acetat siedet unter 13 mm bei 138°. Bei Einwirkung von Hydroxylamin entsteht ein Isoxazol, bei Einwirkung von Anilin ein Anilid (Kp_{20}: 210—212°) (LÉSER, *C. r.* **128**, 371). — $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$.

H. *Aldehyde $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 967*).

I. ***Glycerinaldehyd** (*S. 967*) *des Hauptwerkes ist* **Glycerose,** *ein Gemenge von relativ wenig Glycerinaldehyd mit relativ viel Dioxyaceton* (S. 100). *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit $HgCl_2$ auf 160° (FONZES-DIACON, *Bl.* [3] **13**, 863). — Ist durch Hefe ebenso wenig, wie seine beiden Bestandtheile, vergährbar; nur wenn die Glyceroselösung durch Erwärmen vorher verändert wird, tritt nach Einsaat von Hefe schwache Entwickelung von CO_2 ein (EMMERLING, *B.* **32**, 543).

Durch Oxydation von Glycerin mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen entsteht als Hauptproduct oder ausschliesslich Glycerinaldehyd (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 5).

Reiner **Glycerinaldehyd, Propandiol(2,3)-al(1)** $C_3H_6O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CHO$. *B.* Durch 2-tägige Einwirkung von $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure auf Glycerinaldehyddiäthylacetal (S. 488) (WOHL, *B.* **31**, 1800). — Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Schmilzt unscharf gegen 132°. Schmeckt süss und zugleich bitter. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Nicht hygroskopisch. Langsam löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether. Verbreitet beim Zersetzen durch Erhitzen einen intensiven Geruch nach verbranntem Zucker. Reducirt FEHLING'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Ist in

fester Form wahrscheinlich (wie sich aus dem Gefrierpunkt der frisch bereiteten wässerigen Lösung schliessen lässt) bimolekular, geht aber in wässeriger Lösung wieder allmählich in den monomolekularen Zustand über (WOHL, *B.* **31**, 2394).

Glycerinaldehyddiäthylacetal $C_7H_{16}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Oxychlorpropionacetal (S. 484) mit K_2CO_3-Lösung (WOHL, *B.* **31**, 1799). Durch Oxydiren von Acroleïnacetal mit $KMnO_4$-Lösung in wässeriger Lösung bei 2—3° (W.). — Farbloses, dickes Liquidum. $Kp_{20,7}$: 130°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt brennend, nicht süss. Wird von verdünnten Säuren leicht gespalten. Reducirt FEHLING'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert mit Phenylhydrazin Glycerosazon.

Epihydrinaldehyddiäthylacetal $C_7H_{14}O_3 = CH_2.CH.CH(OC_2H_5)_2$ (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH). *B.* Durch Destilliren von Oxychlorpropionacetal über fein gepulvertem KOH unter vermindertem Druck (WOHL, *B.* **31**, 1799). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp.: 165°. Fast unlöslich in Wasser. Wird von verdünnten Säuren leicht unter Abspaltung von Alkohol (und Anlagerung von Wasser?) gelöst.

I. *Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 967—968*).

3. *Brassylaldehyd $C_{11}H_{20}O_3$ (*S. 968*) *ist zu streichen; vgl. v. Grossmann, B.* **26**, *640.*

K. *Aldehyde $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 968*).

***Aldehyd** $C_4H_4O_3$ von LIMPRICHT (*S. 968, Z. 12 v. o.*). HILL und ALLEN (*Am.* **19**, 650) konnten diesen Aldehyd nach den Angaben von LIMPRICHT nicht erhalten.

XXVIIa. Aldazine.

1. Formalazin $(C_2H_4N_2)_x$ (vgl. CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 312). *B.* Beim Vermischen von Formaldehydlösung mit Hydrazin (PULVERMACHER, *B.* **26**, 2360). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 100°. Unlöslich. Wird von Kalilauge nicht verändert. Säuren spalten rasch in Formaldehyd und Hydrazin. Mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht Methylamin. — $(C_2H_4N_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Tetrabromformalazin, Isocyantetrabromid $C_2Br_4N_2 = CBr_2:N.N:CBr_2$. *B.* Aus Dibromformaltetrazylhydrazon (1 Mol.-Gew.) und Br (4 At.-Gew.) oder direct aus Hydrazotetrazol (Hptw. Bd. IV, S. 1509) (1 Mol.-Gew.) und Br (8 At.-Gew.) in wässeriger Lösung (THIELE, *B.* **26**, 2645; *A.* **303**, 69). — Glänzende, farblose Prismen aus Eisessig, die im Exsiccator rasch matt werden. Schmelzp.: 42°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Greift besonders in der Wärme die Schleimhaut der Augen an. Zersetzt sich leicht bei längerem Aufbewahren. Sehr beständig gegen verdünnte Säuren. Conc. Schwefelsäure spaltet in Hydrazin, Kohlensäure und Bromwasserstoff: $Br_2C:N.N:CBr_2 + 4H_2O = 4HBr + 2CO_2 + N_2H_4$. Wird durch Natronlauge in der Wärme rasch zersetzt. Giebt mit methylalkoholischem Kali Azinomethylcarbonat $(CH_3O)_2.C:N.N:C(OCH_3)_2$ (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

2. Aethylidenazin $C_4H_8N_2 = CH_3.CH:N.N:CH.CH_3$. *Darst.* Man löst 40 g Acetaldehyd in der doppelten Menge Aether und versetzt unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 23 g Hydrazinhydrat in 50 ccm Wasser. Nach dem Abscheiden der ätherischen Lösung wird noch mehrmals ausgeäthert (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 325). — Wasserklare Flüssigkeit. Kp_{760}: 95—96°. D^{17}: 0,832. Lagert sich mit Maleïnsäure in heftiger Reaction zu Methylpyrazolin (Hptw. Bd. IV, S. 489 und Spl. dazu) um.

Tetrasulfosäure $C_4H_8O_{12}N_2S_4 = (HO_3S)_2CH.CH:N.N:CH.CH(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz $K_4.C_4H_4O_{12}N_2S_4 + 2H_2O$ entsteht bei Einwirkung von Semicarbazid auf Kaliumacetaldehyddisulfonat (S. 478) (SCHRÖTER, *A.* **303**, 127). — $Ba_2.C_4H_4O_{12}N_2S_4 + 6H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — Hydrazinsalz $C_4H_{16}O_{12}N_6S_4 + 2H_2O$. Entsteht bei der

Einwirkung von Hydrazinsulfat auf das Ba-Salz der Acetaldehyddisulfosäure. Zersetzt sich bei 200° unter Gasentwickelung.

3. Isobutylidenazin $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH.CH:N.N:CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von äquivalenten Mengen Isobutyraldol (S. 484) und wässeriger 50%iger Hydrazinhydratlösung (FRANKE, *M.* **19**, 526). Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isobutyraldehyd (F.). — Schwach gelbe, durchdringend riechende, bewegliche Flüssigkeit. Kp: 163—165°. Kp_{14}: 63°. Addirt lebhaft Brom. Liefert durch Reduction mit Natrium und Alkohol Isobutylamin unter intermediärer Bildung von Diisobutylhydrazin, zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Isobutyraldehyd und Hydrazin. — $C_8H_{16}N_2.HCl$. Monoklinholoëdrische Säulen oder Tafeln (MUNTEANU-MURGOCI, *C.* **1899** II, 414). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwefelgelber Niederschlag. Schmelzp.: 146° unter Zersetzung. — $C_8H_{16}N_2.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen explosionsartig.

Isomere Verbindung $(C_8H_{16}N_2)$ *B.* Bei der Zersetzung des Isobutylidenazinchlorhydrates mit verdünnter Natronlauge (FRANKE, *M.* **19**, 534). — Farbloses, nach Campher riechendes Oel. Kp: 192°.

XXVIII. *Aldoxime (*S. 968—972*).

Bei den Oximen — namentlich in der aromatischen Reihe — werden häufig Isomeriefälle beobachtet, welche durch Structurformeln nicht befriedigend erklärt werden können, dagegen eine plausible Erklärung durch Annahme einer *Stereoisomerie* finden, welche auf den räumlichen Verhältnissen des Stickstoffatoms beruht. Nach HANTZSCH und WERNER (*B.* **23**, 11) sind die drei Valenzen des Stickstoffatoms bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird. Im Sinne dieser Anschauung ergeben sich am Modell für die unsymmetrisch constituirten Oxime $R.C(:N.OH).R_I$, zu denen auch die Aldoxime R.C(:N.OH).H gehören, zwei Configurationsmöglichkeiten, welche in abgekürzter Weise durch die Raumformeln:

$$a)\ \begin{matrix} R-C-R_I \\ \ddot{} \\ OH-N \end{matrix} \quad \text{und} \quad b)\ \begin{matrix} R-C-R_I \\ \ddot{} \\ N-OH \end{matrix}$$

dargestellt werden können; man unterscheidet die beiden Configurationen durch die Vorsilben „Syn-“ und „Anti-“ derart, dass die Vorsilbe die räumliche Stellung der OH-Gruppe zu demjenigen Radicale angiebt, welches unmittelbar nach der Vorsilbe genannt wird (z. B.: a) Syn-RR_I-Ketoxim, b) Anti-RR_I-Ketoxim). Näheres über die Stereochemie der Oxime siehe: HANTZSCH's Grundriss der Stereochemie (Breslau 1893), S. 106 ff.; französische Ausgabe, von GUYE und GAUTIER besorgt (Paris 1896), S. 156 ff.

Da die Oxime sowohl basischen als sauren Charakter haben, enthalten sie in saurer Lösung das Kation $= \overset{+}{NH(OH)}$ und in alkalischer Lösung das Anion $= NO$. Es werden daher bei stereoisomeren Oximen nach ABEGG (*B.* **32**, 291) in saurer bezw. alkalischer Lösung diejenigen Formen die beständigeren sein, in denen der positiv oder negativ geladene Sauerstoff in correspondirender Stellung zu relativ negativen bezw. positiven Atomen oder Radicalen stehen. Von den Formen:

$$\begin{matrix} I & II & III & IV \\ \overset{+}{R_1}-C-R_2 & \overset{+}{R_1}-C-R_2 & \overset{+}{R_1}-C-R_2 & \overset{+}{R_1}-C-R_2 \\ NH(\overset{+}{O}H) & (H\overset{+}{O})HN & NO & ON \\ \text{in saurer} & \text{Lösung} & \text{in alkalischer} & \text{Lösung} \end{matrix}$$

werden I und IV die beständigsten sein.

Aldoxime entstehen aus den entsprechenden primären Nitroverbindungen $R.CH_2.NO_2$ durch Reduction mit Zinnchlorür und starker Salzsäure (KONOWALOW, *Ж.* **30**, 960; *C.* **1899** I, 597).

Durch directe Einwirkung der Halogenalkyle auf Oxime entstehen N-Alkyläther der Isooxime $>C<\begin{matrix} N.R \\ \vdots \\ O \end{matrix}$ (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **71**, 573). — Mit wasserfreier Blausäure verbinden sich die Aldoxime zu Nitrilen der Hydroxylaminosäuren (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1545).

A. *Aldoxime $C_nH_{2n+1}ON$ (*S. 968—970*).

I. * Formaldoxim, Methanoxim $CH_3ON = CH_2:N.OH$ (*S. 968*). *B.* Durch Vermischen von Formaldehyd und Hydroxylamin in wässeriger Lösung; man extrahirt schnell mit Aether, trocknet die ätherische Lösung und fällt durch Einleiten von Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat, welches bei vorsichtigem Zersetzen mit der berechneten Menge Alkali und Fractioniren das freie Oxim giebt (Dunstan, Bossi, *Soc.* **73**, 353). Das Chlorhydrat entsteht auch durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Oxymethylen (S. 467) (Bach, *C. r.* **126**, 363). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 84°. Polymerisirt sich sehr schnell Bei Reduction entsteht Ammoniak. Giebt mit verdünnten Säuren theils Ameisensäure und Ammoniak, theils Hydroxylamin und Formaldehyd. Mit conc. Salzsäure erfolgt quantitative Spaltung in Hydroxylamin und Formaldehyd. $HgCl_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$, $CuSO_4$ werden reducirt. Phosphorsäureanhydrid bildet in der Wärme Cyanwasserstoff. Jodmethyl giebt die Verbindung $C_4H_{12}O_3N_3J$ (s. u.).

Salze: $(CH_3ON)_3.HCl$. Entsteht auch aus dem polymeren Formaldoxim (Trioximidomethylen, s. Hptw.) durch HCl-Gas (D., B.). Prismen. Schmelzp.: 136°. Giebt mit sehr verdünnter $CuSO_4$-Lösung in Gegenwart von KOH intensive Violettfärbung, welche bei Gegenwart von 1 Thl. $CuSO_4$ in 1 000 000 Thln. Wasser noch sichtbar ist. Mit $NiSO_4$ wird eine orangegelbe Färbung erhalten. — $(CH_3NO)_3HBr$. Prismen. — Hydrojodid. Prismen. Schmelzp.: 136° unter Zersetzung. — Natriumverbindung $CH_2:NONa$. Durch Natrium aus der ätherischen Lösung. Krystallinisch, explosiv, hinterlässt bei der Explosion Cyannatrium.

Verbindung $C_4H_{12}O_3N_3J = (CH_2NOH)_3.CH_3J$. *B.* Beim Digeriren von Formaldoxim mit überschüssigem Methyljodid in starker ätherischer Lösung (Dunstan, Goulding, *Soc.* **71**, 575). — Krystallinisch. Schmelzp.: ca. 102° (unter Zersetzung).

Polymeres Acetylformaldoxim $C_9H_{15}O_6N_3 = (CH_2:NO.CO.CH_3)_3$. *B.* Aus Formaldoxim und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung (Dunstan, Bossi, *Soc.* **73**, 357). — Lange Krystalle aus Aether oder Wasser. Schmelzp.: 133° unter Zersetzung. Bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub oder mit Schwefelsäure und Natriumamalgam giebt $^1/_3$ des Stickstoffs Ammoniak, $^2/_3$ Methylamin.

Chlorformaldoxim, Formylchloridoxim $CH_2ONCl = CHCl:N.OH$. *B.* Man tröpfelt eine auf 0° abgekühlte Lösung von Knallnatrium (aus 32 g Knallquecksilber) in 150 ccm Wasser in abgekühlte Salzsäure (114 Thle. vom spec. Gew. 1,18 und 114 Thle. Wasser) und schüttelt sofort dreimal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird im Vacuum, zuletzt bei 0°, verdunstet (Nef, *A.* **280**, 307). — Man trägt 1 Thl. Knallnatriumlösung in 2 Thle. Salzsäure ($D^{15,8}$: 1,183) ein, filtrirt rasch vom abgeschiedenen NaCl und extrahirt mit $^1/_4$ Vol. Aether unter Kühlung (Scholl, *B.* **27**, 2819). Man wäscht den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung sofort mit Ligroïn. — Nadeln. Riecht stechend, in verdünnter Lösung wie Blausäure. Greift heftig die Augen an. Nur bei 0° beständig. Fast unlöslich in Ligroïn, ziemlich schwer löslich in CS_2, sehr leicht in Wasser, Alkohol u. s. w. Zersetzt sich heftig schon bei gewöhnlicher Temperatur in NH_3O, HCl, CO u. s. w. Wird weder durch Wasser noch durch Alkohol zersetzt. Sehr giftig. NH_3 erzeugt das Ammoniumsalz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 1244), $AgNO_3$: Knallsilber, Anilin in Gegenwart von Aether: Phenylisuretin $C_7H_8ON_2$.

2. *Acetaldoxim, Aethanoxim $C_2H_5ON = CH_3.CH:NOH$ (*S. 969*). {*B.* Durch Vermischen von Aldehydammoniak mit 1 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ (V. Meyer, ... Petraczek, ...; Dunstan, Dymond, *Soc.* **61**, 473;} **65**, 209). — {Bei längerem Schmelzen sinkt der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz} auf 13°. Ueber die Beziehungen zwischen den bei 13° und bei 47° schmelzenden Formen vgl.: Carveth, *C.* **1898 II**, 178. D^{20}_4: 0,9645. n_D: 1,4270 (Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1432). D^{47}_4: 0,940. Mol. Brechungsvermögen: 25,14 (Eykman, *R.* **12**, 180). D^{47}: 0,9544 (flüssig). Magnetische Rotation: 3,4 (Perkin, *Soc.* **65**, 211). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 786. Beim Behandeln der ätherischen Lösung, unter Abkühlen, mit PCl_5 und dann mit Wasser entsteht Acetamid und wenig Methylformamid. Essigsäureanhydrid erzeugt bei starker Abkühlung ein sehr unbeständiges Acetylderivat (D., D., *Soc.* **65**, 213; vgl. Dollfus, *B.* **25**, 1914). Einwirkung von Jodmethyl: Dunstan, Goulding, *Soc.* **71**, 577.

Chloral-Acetaldoxim $C_4H_6O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).O.N:CH.CH_3$. Schmelzp.: 74° (v. Heyden Nachflg. D.R.P. 66 877, *Frdl.* **III**, 994).

Acetaldoximdisulfosäure $C_2H_5O_7NS_2 = HON:CH.CH(SO_3H)_2$. — $K_2.C_2H_3O_7NS_2 + H_2O$. Glasglänzende Nadeln (Schröter, *A.* **303**, 125).

S. 969, Z. 15 v. o. statt: „$C_2H_4Cl_3NO$" lies: „$C_2H_4Cl_3NO_2$".

3. *Propionaldoxim, Propanoxim(1) C_3H_7ON = $CH_3.CH_2.CH:NOH$ (*S. 969*). Erstarrt bei —20° krystallinisch und schmilzt dann bei +21,5°. Hält man die Substanz längere Zeit geschmolzen, so erstarrt sie erst durch Abkühlen auf —11° (Dunstan, Dymond, *Soc.* **65**, 221). Schmelzp.: gegen 40°. Kp: 135°. Kp_{100}: 77° (Bourgeois, Dambmann, *B.* **26**, 2860). Kp: 131—131,5° (corr.). D^{15}: 0,9372 (flüssig) (D., D.). D^{20}_4: 0,9258. n_D: 1,4287 (Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1432). D^{16}: 0,9298. Mol. Brechungsvermögen: 32,91 (Eykman, *R.* **12**, 180).

4. *Oxime C_4H_9ON (*S. 969*).

1) ****Butyraldoxim, Butanoxim(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:N.OH$ (*S. 969*). Flüssig. Kp_{715}: 152° (v. Miller, Plöchl, *B.* **26**, 1553). Bleibt bei —80° flüssig (Dunstan, Dymond, *P. Ch. S.* Nr. 122).

2) ****Isobutyraldoxim, Methylpropanoxim(1)*** $(CH_3)_2CH.CH:N.OH$ (*S. 969*). D^{20}_4: 0,8943. n_D: 1,4297 (Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1432). D^4: 0,91 059. D^{25}: 0,89 432. Magnetische Rotation: 5,5 (Dunstan, Dymond, *Soc.* **65**, 226). Beim Behandeln der abgekühlten ätherischen Lösung mit PCl_5 und dann mit Wasser entstehen Isobutyramid und wenig Isopropylformamid.

5. *Isovaleraldoxim, 2-Methylbutanoxim(4) $C_5H_{11}ON$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:N.OH$ (*S. 969*). Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: 48,5°. Kp: 164—165°. Kp_{14}: 67,5—68° (corr.) (Bourgeois, Dambmann, *B.* **26**, 2859). Die Krystalle verflüssigen sich nach einigen Tagen. Kp: 162—163°. D^{20}_4: 0,8934. n_D: 1,4367 (Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1432; Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 215).

6. *Oenanthaldoxim, Heptanoxim(1) $C_7H_{15}ON$ = $C_6H_{13}.CH:N.OH$ (*S. 969*). Schmelzpunkt: 57—58° (Ponzio, *J. pr.* [2] **53**, 432). Schmelzp.: 55,5°. Kp_{14}; 100,5° (Bourgeois, Dambmann, *B.* **26**, 2860). D^{83}_4: 0,8341. Mol. Brechungsvermögen: 63,13 (Eykman, *R.* **12**, 180). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. Verhalten gegen Kupferbromür: Comstock, *Am.* **19**, 490.

***N-Methyläther** $C_8H_{17}ON$ = $C_6H_{13}.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.CH_3}{O}$ (*S. 969*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218.

B. *Aldoxime $C_nH_{2n-1}ON$ (*S. 970*).

(Vor 1.) Acroleïnoxim, Propen(1)-oxim(3) C_3H_5ON = $CH_2:CH.CH:NOH$.

Dibromacroleïnoxim $C_3H_3ONBr_2$ = $OH.N:CH.C_2HBr_2$. *B.* Aus Tribrombernsteinaldoximsäure (S. 184) beim Erwärmen mit der 40-fachen Menge Wasser auf 40°: $C_4H_4O_3NBr_3$ = $C_3H_3ONBr_2 + HBr + CO_2$ (Hill, Allen, *Am.* **19**, 662). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Beim Kochen der wässerigen Lösung wird Hydroxylamin frei, und es entsteht neben etwas Dibrommaleïnsäure ein nach Acroleïn riechender flüchtiger Stoff, Dibromacroleïn, welcher durch Oxydation mit Ag_2O $\alpha\beta$-Dibromacrylsäure (Hptw. Bd. I, S. 503) liefert.

3. *Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene* ***Verbindung** $C_8H_{13}O_3N_3$ *ist 1-Methyl-3-$\alpha\gamma$-Dioximinobutyl-Isoxazolin. Siehe darüber S. 493.*

4. 2,6-Dimethyl-3-Methyloxim-Hepten(3) $C_{10}H_{19}ON$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N.OH}{CH(CH_3)_2}$. Flüssig. Kp_{20}: 125° (Kohn, *M.* **17**, 136). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht α-Isopropyl-β-Isobutylacrylsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469).

Ba. Aldoxime $C_nH_{2n+1}O_2N$.

1. Oxime $C_6H_{13}O_2N$.

1) ***Propionaldoloxim, 2-Methylpentanol(3)-Oxim(1)*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CH:N.OH$. Dickes, gelbes Oel. Kp_{22}: 140° (Thalberg, *M.* **19**, 156).

2) ***2,2-Dimethylbutanol(3)-Oxim(1)*** $(CH_3)_2C[CH(OH).CH_3].CH:NOH$. *B.* Man kocht das Aldol $C_6H_{12}O_2$ aus Isobutyr- und Acet-Aldehyd (S. 484, Z. 8 v. u.) mit Hydroxyl-

aminchlorhydrat und Soda in alkoholisch-wässeriger Lösung eine Stunde und äthert aus (LILIENFELD, TAUSS, *M.* **19**, 80). — Zähflüssiges, eigenartig riechendes Oel. Kp_{19}: 137° bis 139°. Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 8-stdg. Erhitzen auf 130—140° das acetylirte Nitril einer Oxysäure $C_8H_{12}O_3$.

2. 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Oxim(1) $C_8H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH$: N.OH. Zähflüssiges Oel. Kp_{16}: 140° (BRAUCHBAR, *M.* **17**, 645). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Säurenitrils.

3. Valeraldoloxim, 2,6-Dimethyl-3-Methylaldoxim-Heptanol(4) $C_{10}H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH(C:N.OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Valeraldol (S. 485) und Hydroxylamin (KOHN, *M.* **18**, 193). — Dickes Oel. Kp_{25}: 169°. Spaltet schon bei der Destillation im Vacuum Wasser ab. Bildet bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Nitril der Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Bb. Aldoxim $C_nH_{2n-3}O_2N$.

2-Methyl-Oktadiën(2,6)-ol(6)-Oxim(8) $C_9H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(OH):CH.CH:NOH$.

Anhydrid (Isoxazol) $C_9H_{13}ON$ = $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\ddot{C}H.\ddot{C}H}{C.O.N}$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Methyloktenonal (S. 487) (LÉSER, *C. r.* **128**, 371). — Kp_{16}: 113—114°. Giebt durch Einwirkung von Natriumäthylat das isomere Methyloktenonnitril.

C. *Aldoxime (Glyoxime) $C_nH_{2n}O_2N_2$ (*S. 970—972*).

Glyoxime R.C(N.OH).C(N.OH).R entstehen bei der Einwirkung von NH_3O auf α-Halogenaldehyde oder α-Halogenketone R.CHX.CO.R (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 285).

1. *Glyoxim, Aethandioxim $C_2H_4O_2N_2$ = OH.N:CH.CH:N.OH (*S. 970*). *Darst.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf 60° von 1 Mol. Gew. Dichloräther mit 3 Mol.-Gew. NH_3O.HCl und 5 Mol.-Gew. KOH in wässerig-alkoholischer Lösung (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 293). Beim Kochen von Aminothiazol (Hptw. Bd. IV, S. 504) mit überschüssigem NH_3O.HCl und Wasser (H., W.). — Krystallisirte einmal mit $^1/_2H_2O$ (H., W.).

Oxim des 3-Oximinomethylisoxazolon(2) $C_4H_5O_3N_3$ = $\underset{N\text{———}O}{\overset{CH.C(N.OH).CH.CH:N.OH}{\colon\quad\quad\quad\quad\quad\cdot}}$ (vgl. SCHOLL, *B.* **30**, 1288). *B.* Beim Verdunsten von 2 Mol.-Gew. Glyoxal (S. 485) und 3 Mol.-Gew. NH_3O.HCl, gelöst in wenig Wasser, auf dem Wasserbade (MIOLATI, *G.* **25** II, 214). Man fällt den Rückstand mit Soda und wäscht den Niederschlag mit Aether. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176° (langsam erhitzt, unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Alkalien und Säuren. — $C_4H_5O_3N_3$.HCl. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. *Oxime $C_3H_6O_2N_2$ (*S. 971*).

1) ****Methylglyoxim, Propandioxim(1,2)*** $CH_3.C(:N.OH).CH:N.OH$ (*S. 971*). *Darst.* Entsteht neben wenig Chloracetoxim bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Chloraceton in die mit 2 Mol.-Gew. Na_2CO_3 versetzte, wässerige Lösung von 3 Mol.-Gew. NH_3O.HCl (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 293; SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1553). — Schmelzp.: 156° (H., W.).

Der im Hptw. S. 971, Z. 19 v. u. aufgeführte Körper $C_6H_9N_3O_3$ ist hier zu streichen. Vgl. 1-Methyl-3-Oximinoäthyl-Isoxazolonoxim(2), S. 503—504.

Chlormethylglyoxim $C_3H_5O_2N_2Cl$ = $CH_3.C(:N.OH).CCl(:N.OH)$. *Siehe Chlornitrosoacetoxim, Hptw. Bd. I, S. 1029, Z. 10 v. u.*

Nitromethylglyoxim $C_3H_5O_4N_3$ = $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).NO_2$, *s. Spl. zu Bd. I, S. 1029.*

2) ***Propandioxim(1,3)*** $CH_2(CH:NOH)_2$. **Nitromalonaldehyddioxim** $C_3H_5O_4N_3$ = $NO_2.CH(CH:NOH)_2$. *B.* Aus Natriumnitromalonaldehyd (S. 486) und Hydroxylamin in alkalischer Lösung entsteht das Na-Salz, das sich auf Zusatz von Säuren zersetzt (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 107). — $Na.C_3H_4O_4N_3$. Hellgelbe Prismen oder sechsseitige Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_4O_4N_3$. Hellgelber, mikrokrystalliner Niederschlag.

β-Nitroisoxazol $C_3H_2O_3N_2$ = $\begin{matrix}CH:N\\ \cdot \quad\quad \searrow O\\ NO_2.C:CH\nearrow\end{matrix}$. *B.* Aus Natriumnitromalonaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin (Hill, Torrey, *Am.* **22**, 106). — Farblose, rhombische Tafeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 46—47°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CS_2, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich in Aetzalkalien unter Zersetzung mit tiefgelber Farbe.

3. *Oxime $C_4H_8O_2N_2$ (*S. 971*).

1) ****Dimethylglyoxim*** $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$ (*S. 971*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Diacetyldioxim Hptw. Bd. I, S. 1033 u. Spl. dazu.*

3) ***Hydroxylaminderivat des Acetessigaldehyds.*** **1-Methyl-3-αγ-Dioximino-butyl-Isoxazolin** $C_8H_{13}O_3N_3$ = $\begin{matrix}CH_3.C(:NOH).CH_2.C(:NOH).CH.CH_2.C.CH_3\\ O \text{———} N\end{matrix}$ (vgl. Scholl, *B.* **30**, 1292). *B.* Man versetzt eine Lösung von (40 g) rohem Natriumacetessigaldehyd (S. 486) in (60 ccm) Wasser bei 0° mit einer Lösung von (26 g) $NH_3O.HCl$ und lässt das Ganze einige Tage über H_2SO_4 stehen (Claisen, Hori, *B.* **24**, 139). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

4. *Oxime $C_5H_{10}O_2N_2$ (*S. 972*).

1) ****Methyläthylglyoxim, Pentandioxim(2, 3)*** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_2H_5$ (*S. 972*). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3,3-Dichlorpentanon(2), 6 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und wässeriger Na_2CO_3-Lösung von 10% (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 537). — Seideartige Krystalle (aus Aether-Alkohol). Flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172° bis 173° (unter theilweiser Sublimation) (Fileti, Ponzio, *G.* **25** I, 239; *J. pr.* [2] **55**, 192). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht Methyläthylfurazan (Hptw. Bd. IV, S. 525). Liefert bei der Reduction ein Gemisch von salzsaurem Aminomethylpropylketon und salzsaurem Aminodiäthylketon, neben Salmiak (Jänicke, *B.* **32**, 1099).

2) ***Lävulinaldehyddioxim, Pentandioxim(1,4)*** $CH_3.C(:N.OH).CH_2.CH_2.CH:N.OH$. Sternförmig angeordnete, dicke Prismen aus Aether. Schmelzp.: 67—68°. Leicht löslich in heissem Benzol, Wasser, Alkalien und Säuren, unlöslich in Petroleumäther. Reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen (Harries, *B.* **31**, 45).

3) ***Dioxim des Isobutyrylformaldehyds, 2-Methyl-Butandioxim (3,4)*** $(CH_3)_2CH.C(N.OH).CH(:N.OH)$. *B.* Beim 15—20-stdg. Erhitzen der alkoholischen Lösung des entsprechenden Aldehyds (S. 487) mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Bicarbonat auf 60—80° (Conrad, Ruppert, *B.* **30**, 862). — Feine, weisse Nadeln aus Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 110°.

5. *Oxime $C_6H_{12}O_2N_2$ (*S. 972*).

1) ****Methylpropylglyoxim, Hexandioxim(2,3)*** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_3H_7$ (*S. 972*). *B.* Aus 3,3-Dichlorhexanon(2) und NH_3O (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 346). — Nadeln (aus Aether). Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (Fileti, Ponzio, *G.* **25** I, 242).

6. Dioxim des Korkaldehyds, Oktandioxim(1,8) $C_8H_{16}O_2N_2$ = $OHN:CH.(CH_2)_6.CH:NOH$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 150—155°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (Baeyer, *B.* **30**, 1964).

D. Oxime $C_nH_{2n-1}O_3N_3$.

Propantrioxim, Triisonitrosopropan $C_3H_5O_3N_3$ = $HON:CH.C(:NOH).CH:NOH$. *Siehe Hptw. Bd. I, S. 1029.*

XXIX. *Ketone (*S. 972—1027*).

A. *Ketone $C_nH_{2n}O$ (*S. 972—1006*).

Bildungsweisen: *1) (*S. 972*) Die Kohlenwasserstoffe RC:CR verbinden sich bei 325° direct mit Wasser zu Ketonen. Unsymmetrische Carbüre liefern hierbei zwei isomere

Ketone (Desgrez, *A. ch.* [7] 3, 244): $C_2H_5.C:C.C_4H_9 + H_2O = C_2H_5.CO.CH_2.C_4H_9$ bezw. $C_2H_5.CH_2.CO.C_4H_9$.

*5) (*S. 973*) {Ketone können auch aus den Natriumsalzen . . . . Säureanhydriden . . . . erhitzt (Perkin, *Soc.* 49, 322)}, vgl. Fittig, *B.* 30, 2150.

14) 2-Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} liefern mit Zinkstaub und Essigsäure neben Aminoderivaten auch Ketone (Konowalow, *Ж.* 25, 472): $C_5H_{11}.CH(NO_2).CH_3 + H_4 = C_5H_{11}.CO.CH_3 + NH_3 + H_2O$.

In Gegenwart von Natriumäthylat verbinden sich die Ketone mit *Bernsteinsäureester* zu Estern der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (vgl. S. 283, Z. 1—6 v. o.).

In Gegenwart von Kalk verbinden sich Ketone mit *Formaldehyd* zu mehratomigen Alkoholen (vgl. S. 98). — Verhalten verschieden constituirter Ketone gegen *Benzaldehyd*: vgl. Vorländer, *B.* 30, 2261.

Die Fettketone geben beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von *Quecksilberoxyd* in verdünnter Schwefelsäure Quecksilberverbindungen der allgemeinen Formel $(HgSO_4)_3.3HgO.CO(R)_2$. Beim Einleiten von H_2S wird das Keton regenerirt (Denigès, *C. r.* 126, 1868).

Halogenirte Ketone. α-Halogenketone $R.CH_2.CHX.CO.R$ geben mit NH_3O Glyoxime $R.C(N.OH).C(N.OH).R$ (Hantzsch, Wild, *A.* 289, 285).

Die Ketone nehmen bei Gegenwart von $2NaO.C_2H_5$ 4 Mol.-Gew. *Stickoxyd* auf zu *Diisonitraminketonen.* Die sehr unbeständigen Natriumsalze dieser Verbindungen zerfallen durch Säuren sofort unter Abspaltung der CO-Gruppe in Form einer Carbonsäure und Bildung von Alkylendiisonitraminen: $CH_3.CO.CH(N_2O_2H)_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + H_2C(N_2O_2H)_2$. Sind in einfachen Ketonen dem Carbonyl ein Methylen und ein Methyl benachbart, so tritt NO in das Methylen, bei Nachbarschaft von Methyl und Methin aber in das Methyl (W. Traube, *A.* 300, 95).

**Isonitrosoketone* (*S. 974, Z. 22 v. oben*). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ entstehen stets zwei Isonitrosoketone, wenn R normal ist, dagegen nur ein Isonitrosoketon, wenn R tertiäre Structur besitzt; im letzteren Falle wird stets die Methylengruppe zwischen CH_3 und CO in die Gruppe C:NOH verwandelt (Ponzio, de Gaspari, *G.* 28 II, 269; *J. pr.* [2] 58, 392). Nach Farmer, Hantzsch (*B.* 32, 3101) sind die α-Isonitrosoketone (α-Oximidoketone) „Pseudosäuren", deren Salze nicht der Oximform entsprechen, sondern vielleicht die Gruppe $\overset{O.N.ONa}{\underset{—C:C—}{\cdot \quad \cdot}}$ enthalten. Die Isonitrosoketone geben mit salzsaurem Hydroxylamin, neben Glyoximen als Nebenproducten, substituirte Isoxazolonoxime, die durch Condensation zweier Moleküle entstehen (Scholl, *B.* 30, 1287). Durch Einwirkung von N_2O_4 auf aliphatische Isonitrosoketone entstehen „*Acyldinitrokohlenwasserstoffe*" $R.C(N_2O_4).CO.R'$ (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] 55, 191; *G.* 27 I, 271). Diese Verbindungen entstehen auch durch Einwirkung von HNO_3 auf aliphatische Ketone $R.CH_2.CO.R'$ neben α-Diketonen, Dinitrokohlenwasserstoffen und Fettsäuren. Charakteristisch für die Acyldinitrokohlenwasserstoffe ist die mehr oder weniger leicht erfolgende Zersetzung derselben (durch Wasser) in Dinitrokohlenwasserstoff $R.CHN_2O_4$ und Fettsäure $R'.CO_2H$ (F., P., *J. pr.* [2] 55, 191).

Bei der Einwirkung von *Salpetersäure* (s. oben) auf Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ entstehen zwei Diketone, wenn R normale Structur hat, dagegen nur ein Diketon, wenn R tertiäre Structur besitzt; im letzteren Falle wird stets die Methylengruppe zwischen CH_3 und CO zur Ketogruppe oxydirt. Ueberall, wo zwei Diketone entstehen, bilden sich auch zwei Dinitrokohlenwasserstoffe; wo nur ein Diketon entsteht, bildet sich auch nur ein Dinitroparaffin (F., P., *G.* 28 II, 262; *J. pr.* [2] 58, 362).

Acetale der Ketone entstehen beim Stehenlassen einer Lösung des zu acetalisirenden Ketons in ca. 5 Mol.-Gew. des Alkohols bei Gegenwart von $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488) in der Kälte, wobei der Formiminoäther durch Uebergang in Orthoameisensäureester wirkt (Claisen, *B.* 31, 1011).

Verhalten der Ketone im *thierischen Organismus*: vgl. Schwarz, *A. Pth.* 40, 168.

Nachweis von Ketonen: Man versetzt eine wässerige Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Keton und lässt 4—5 Tage stehen (Thiele, *B.* 27, 1918). Nachweis und Abscheidung als p-Nitrophenylhydrazon: Bamberger, *B.* 32, 1806; Hyde, *B.* 32, 1810. Nachweis von Ketonen durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung (Legel'sche Reaction): Denigès, *Bl.* [3] 17, 381. Farbenreactionen der Ketone: vgl. Hptw. Bd. I, S. 910 u. Spl. dazu.

I. Dimethylketon, Aceton, Propanon (*S. 976*). *V.* Im Theeöl: Schimmel & Co., Bericht vom April 1898, S. 53. Ueber das Vorkommen im Organismus vgl.: Cotton, *Bl.* [3] 21, 978. — *B.* Beim Erhitzen von Tetrolsäure (S. 208) mit Wasser auf 330°

(DESGREZ, *A. ch* [7] **3**, 225). Neben einer ziemlich grossen Menge von Aldehyd aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Aethan im Ozonisator mittels dunkler elektrischer Entladungen (DE HEMPTINNE, *C.* **1897** II, 1045). Ueber Gewinnung von Aceton durch Destillation von essigsauren Salzen bei Gegenwart von Hydraten der Erdalkalien oder der Magnesia, vgl. BAUSCHLICHER, D.R.P. 81 914, *B.* **28** Ref., 698. Zur Abscheidung aus „Acetonölen" vgl. auch JÜRGENSEN, B., D.R.P. 83 439, *B.* **28** Ref., 950.

Schmelzp.: — 94,9° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). D^0_4: 0,81378. D^{15}_4: 0,79705. D^{30}_4: 0,77986 (SAPOSCHNIKOW, *Ж.* **28**, 229). Spec. Gew. und Brechungsvermögen wässeriger Lösungen: S., *Ж.* **28**, 233, 274. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Dielektricitätsconstante bei niedriger Temperatur: DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; ABEGG, *W.* **60**, 56. Elektromagnetische Drehung 3,481 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785). Dielektricitätsconstante, Dichte und Brechungsexponent der Mischungen mit Wasser und mit Benzol: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308, 313. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: CARRARA, *G.* **27** I, 207; DUTOIT, ASTON, *C. r.* **125**, 240.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 292. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 674. Aceton liefert bei der Oxydation mit genügenden Mengen $KMnO_4$ in alkalischer Lösung hauptsächlich Oxalsäure; bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels entstehen Essigsäure und Ameisensäure (v. COCHENHAUSEN, *J. pr.* [2] **58**, 451). Mit Wasserstoffsuperoxydlösung von 50% entsteht Tricycloacetonsuperoxyd, mit „CARO's Reagens" dimoleculares Acetonsuperoxyd (S. 497). Aceton wird von Salpetersäure (D: 1,37) nicht angegriffen. Rothe, rauchende Salpetersäure erzeugt in erheblicher Menge Acetylmethylnitrolsäure (S. 505) (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 313); über die ausserdem entstehenden Producte (s. S. 505) vgl. ferner: APETZ, HELL, *B.* **27**, 939. Mit *Salpetrigsäureäthylester* und alkoholischer Salzsäure entsteht Isonitrosoaceton. Beim Einleiten von Stickoxyd in ein Gemisch aus Aceton und alkoholischem Natriumäthylat entsteht das Natriumsalz des Methylendiisonitramins $Na_2.CH_2N_4O_4$ (Spl. zu Bd. I, S. 1161). Natrium löst sich in entwässertem Aceton ohne Wasserstoffentwickelung. Verdünnt man aber Aceton mit dem 100fachen Volumen absoluten Aethers, so entweicht beim Eintragen von Natrium Wasserstoff, und es scheiden sich die Natriumverbindungen des Isopropylalkohols und Pinakons ab; gelöst bleibt die Natriumverbindung des Acetons C_3H_5ONa (FREER, *A.* **278**, 122). Natriumaceton liefert mit Chlorameisensäureester NaCl, Na_2CO_3, Alkohol, Pinakon, Kohlensäureäthylisoacetonester $CH_2:C(CH_3).O.CO_2.C_2H_5$ (S. 497) und Kohlensäureäthylisomesityloxydester $C_6H_9O.CO_2.C_2H_5$ (S. 497) (FREER, *A.* **283**, 381). Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumaceton: F., *A.* **278**, 131. Bei der Condensation des Acetons durch Natriumäthylat in der Kälte entsteht zunächst nur Mesityloxyd (S. 515), bei längerem Stehen Isoacetophoron (S. 526), Xyliton (S. 525) und höher siedende Producte (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 194, 211). Das gleiche Isoacetophoron entsteht bei der Condensation mit gebranntem Kalk (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 160; vgl. FITTIG, *A.* **110**, 32). Condensation durch Chlorzink: RAIKOW, *B.* **30**, 905. Beim Destilliren von Aceton mit conc. Schwefelsäure entstehen neben Mesitylen: Propylen, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Phoron (S. 525), Mesityloxyd, Essigsäure, ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$ und ein bei 183—185° siedendes Oel $C_{14}H_{22}O$ (D_4: 0,8865) (ORNDORFF, YOUNG, *Am.* **15**, 255). Aceton verbindet sich in Gegenwart von etwas Salzsäure mit drei- und vierwerthigen Alkoholen unter Wasseraustritt (s. S. 496 Acetonglycerin u. s. w.). Mit α-Brompropionsäureester und Zink entsteht Trimethyläthylenmilchsäure (S. 228, Nr. 22). Mit α-Bromisobuttersäureester und Zink entsteht Tetramethyläthylenmilchsäureester (S. 230). Beim Stehen mit Formaldehyd und Kalkmilch entsteht Anhydroenneaheptit (S. 107). Bei dreiwöchentlichem Stehen von Aceton mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entsteht Pinakolylthioharnstoff $C_7H_{14}N_2S$ (Spl. zu Bd. I, S. 1325) (HEILPERN, *M.* **17**, 244). Aceton verbindet sich in Gegenwart von Ammoniak oder primären Basen mit Cyanessigsäureester zu Nitrilen der Pyridinreihe:

$$2(CH_3)_2CO + NH_2R + CH_2(CN).CO_2.C_2H_5 = RN\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(CH_3)_2.CH_2>}{<CO.C(CN)>}C.CH_3 + C_2H_5OH + 2H_2O.$$

Mit Hydrazinsulfat und Cyankalium entsteht Hydrazoisobutyronitril $C_8H_{14}N_4$ (Spl. zu Bd. I, S. 1466). Aceton liefert bei längerem Stehen mit wässeriger Natronlauge und gelbem Quecksilberoxyd eine weissliche Substanz, welche von Salpetersäure in ein krystallinisches Nitrat $C_3Hg_3H_5O(NO_3)_2$ übergeführt wird, aus welchem durch NaOH ein explosives, gelbes Pulver der Zusammensetzung $C_3Hg_3H_7O_3$ entsteht (K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 1908; vgl. auch *B.* **31**, 2215).

Aceton, subcutan eingespritzt, wird zum Theil vom thierischen Organismus verbrannt, zum Theil durch Lunge und Harn ausgeschieden (GEELMUYDEN, *H.* **23**, 433).

Nachweis und Bestimmung des Acetons. Zum *Nachweis* von Spuren von Aceton wird das bei 112° schmelzende Dibenzalaceton dargestellt (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1840). Aceton giebt mit primären Aminen in Gegenwart von Nitroprussidnatrium intensive Roth-

violettfärbung (mit secundären und tertiären Aminen dagegen erfolgt nur orangerothe Färbung) (RIMINI, *C.* **1898** II, 133). Nachweis durch Ueberführung in Acetonsuperoxyd (S. 497): BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 125. Nachweis im Harn: STUDER, *C.* **1898** I, 1152. Nachweis und Bestimmung mittels Mercurisulfat: DENIGÈS, *C. r.* **127**, 963; *Bl.* [3] **21**, 241; *A. ch.* [7] **18**, 400; OPPENHEIMER, *B.* **32**, 986; *C.* **1899** II, 888. *Bestimmung* des Acetons im Harn (durch Ueberführung in Jodoform): ARGENSON, *Bl.* [3] **15**, 1055.

Quecksilbersulfatverbindung des Acetons $(HgSO_4)_2 3HgO . C_3H_6O$. *B.* Beim Kochen von 1 ccm Aceton mit 250 ccm einer Lösung von 5 g HgO in 20 g H_2SO_4 und 100 ccm H_2O (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1870; *A. ch.* [7] **18**, 399). — Weisse, krystallinische Verbindung, löslich in Salzsäure. Durch H_2S wird das Aceton regenerirt.

*Aceton und Disulfite (*S. 978*) $2C_3H_6O + (HSO_3)_2Sr$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FAGARD, *Bl.* [3] **13**, 1068). — $2C_3H_6O + (HSO_3)_2Ba + H_2O$. Fettglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (F.).

*Acetonchloroform $C_4H_7OCl_3$ (*S. 978*). *Die im Hauptwerk unter a) als* ***„Flüssiges Acetonchloroform"*** *beschriebene Substanz ist keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung des festen Acetonchloroforms (s. u.) in Aceton und Wasser.*

Das ****feste Acetonchloroform*** (*S. 979*) $C_4H_7OCl_3 = (CH)_3C(OH).CCl_3$ schmilzt wenig über 97°, ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser. Es bildet kein bestimmtes Hydrat, sondern eine feste Lösung mit Wasser, deren Schmelzpunkt je nach dem Wassergehalt bis auf 75,2° sinkt. Bei 75,2° bilden sich neben den Krystallen zwei flüssige Schichten (CAMERON, HOLLY, *C.* **1898** II, 277). Es liefert in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Zinkstaub Isobutylen, Isocrotylchlorid $(CH_3)_2C:CHCl$ und Dichlorisobutylen $(CH_3)_2C:CCl_2$ (JOCITSCH, *Ж.* **30**, 920; *C.* **1899** I, 606). Mit kalter, verdünnter Kalilauge entsteht α-Chlorisobuttersäure, mit sehr conc. Kalilauge Aceton, $CHCl_3$ und Methacrylsäure (S. 193).

*Chloralaceton $C_5H_7O_2Cl_3 = CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ (*S. 979*). {*B.* Bei 15-stdg. Erhitzen...... Eisessig (KÖNIGS, *B.* **25**, 794;} J. WISLICENUS, KIRCHEISEN, *B.* **26**, 909). — *Darst.*: USCHAKOW, *Ж.* **29**, 115.; *C.* **1897** I, 1019. — Trimetrische Pyramiden (aus Ligroïn). Wird durch 10%ige Kalilauge in eine Säure $C_5H_5O_2Cl$ übergeführt (U.). Beim Erwärmen mit Soda entsteht β-Acetylacrylsäure. Beim Behandeln mit Brom und CS_2 entsteht Dibromchloralaceton (s. u.).

Chloralacetonoxim $C_5H_8O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).CH_2.C(N.OH).CH_3$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—105° (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 555). Schmelzp.: 104—106° (J. WISLICENUS, KIRCHEISEN, *B.* **26**, 910). Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

Dibromchloralaceton $C_5H_5O_2Cl_3Br_2$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloralaceton in CS_2 mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom (J. WISLICENUS, KIRCHEISEN, *B.* **26**, 909). — Seideglänzende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 117—118°.

Acetondimethylacetal $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(OCH_3)_2$. *Darst.* Durch Stehenlassen von Aceton, Methylalkohol und salzsaurem Forminomethyläther (Hptw. Bd. I, S. 1488) in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012). — Kp: 83°.

Acetondiäthylacetal $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$. *Darst.* Durch Stehen von in Aethylalkohol gelöstem Aceton mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012). — Kp: 114°. Wird von Wasser, das weniger als 0,01% Schwefelsäure enthält, beim Schütteln sofort in Aceton und Alkohol gespalten. Liefert beim Kochen mit P_2O_5 in Gegenwart von Chinolin Aethylisopropenyläther (S. 112) (CLAISEN, *B.* **31**, 1021).

Acetonglycerin $C_6H_{12}O_3 = C_3H_6O_3:C(CH_3)_2$. *B.* Bei 20-stdg. Stehen von 1 Thl. wasserfreiem Glycerin mit 5 Thln. wasserfreiem Aceton (mit 1% Salzsäure) (FISCHER, *B.* **28**, 1169). Man neutralisirt mit $PbCO_3$, verdampft die filtrirte Lösung im Vacuum und destillirt den Rückstand im Vacuum. Zur Reinigung kocht man das Destillat mit 3 Thln. Wasser, fällt mit K_2CO_3 und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, und der Rückstand im Vacuum destillirt. — Kp_{31}: 104—106°. Kp_{10}: 82—83°. D^{20}_4: 1,064. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Aceton und Glycerin. Mit Benzoylchlorid + Natronlauge entsteht Tribenzoylglycerin.

Diaceton-Erythrit $C_{10}H_{18}O_4 = C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$. *B.* Beim Schütteln von gepulvertem Erythrit mit 8 Thln., 1% Salzsäuregas enthaltendem, trockenem Aceton (SPEIER, *B.* **28**, 2531). Man lässt 12 Stunden stehen. — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 56°. Kp_{29}: 105—106°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Essigäther, Eisessig, Benzol und Ligroïn, schwer in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Erythrit und Aceton. Schmeckt bitter.

Diaceton-Arabit $C_{11}H_{20}O_5 = C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$. *B.* Aus 1 Thl. gepulvertem Arabit und 20 Thln. Aceton, enthaltend 1% Salzsäuregas (SPEIER, *B.* **28**, 2532). — Syrup. Kp_{23}:

145—152°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w., viel schwerer in warmem Wasser. Schmeckt bitter.

Diaceton-Adonit $C_{11}H_{20}O_5 = C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$. *B.* Wie der Diaceton-Arabit (s. o.) (SPEIER, *B.* **28**, 2532). — Syrup. Kp_{17}: 150—155°. Schmeckt bitter.

Triaceton-Mannit $C_{15}H_{26}O_6 = C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$. *B.* Beim Schütteln bis zur Lösung von 1 Thl. gepulvertem Mannit mit 10 Thln. wasserfreiem Aceton (mit 1% Salzsäure) (FISCHER, *B.* **28**, 1168). Man neutralisirt nach 12 Stunden mit $PbCO_3$ und dampft die filtrirte Lösung ein. — Monokline, hemimorphe Säulen (TIETZE, *C.* **1898** II, 1081). Schmelzpunkt: 68—70°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Für die Lösung in absolutem Alkohol ist bei c = 9,6 $[\alpha]_D^{20}$: + 12,4°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Essigäther, recht schwer in heissem Wasser. Schmeckt bitter. Zerfällt beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit 20 Thln. Salzsäure von 0,5% in Aceton und Mannit.

Diaceton-Dulcit $C_{12}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6.(C_3H_6)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Schütteln von 1 Thl. gepulvertem Dulcit mit 20 Thln. Aceton, enthaltend 1% Salzsäuregas (SPEIER, *B.* **28**, 2533). Man lässt 4 Stunden stehen. — Säulen aus Benzol. Schmelzp.: 98°. Kp_{18}: 193° bis 195°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Aceton-Rhamnosid $C_9H_{16}O_5 = CH_3.CH(OH).CH.CH(OH).CH\text{—}CH(?)$ (with $O.C(CH_3)_2.O$ bridging the last two CH groups and O bridging the first CH and the final CH). *B.* Man löst 1 Thl. wasserfreie, gepulverte Rhamnose in 20 Thln. Aceton (mit 0,2% Salzsäure), lässt 1 Stunde stehen und dampft die durch Ag_2CO_3 von Salzsäure befreite Lösung zum Syrup ein. Dieser wird mit 10 Thln. Aether extrahirt, der Aether verjagt und der Rückstand abermals mit 5 Thln. Aether extrahirt (FISCHER, *B.* **28**, 1162). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 90—91°. Destillirt im Vacuum fast unzersetzt. Für die Lösung in Wasser ist, bei c = 9 und t = 20°, $[\alpha]_D$: + 17,45°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Aceton und Rhamnose.

Triaceton-Sorbit $C_{15}H_{26}O_6 = C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$. *B.* Aus 1 Thl. Sorbit und 20 Thln. trockenem Aceton, enthaltend 1% Salzsäuregas (SPEIER, *B.* **28**, 2533). Man lässt 2 Tage stehen. — Krystalle (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 45°. Kp_{25}: 170—175°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Triaceton-α-Glykoheptit $C_{16}H_{28}O_7 = C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$. *B.* Wie beim Triaceton-Sorbit (s. o.) (SPEIER, *B.* **28**, 2534). — Syrup. Kp_{24}: 200—201°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Kohlensäureäthylisoacetonester $C_6H_{10}O_3 = CH_3.C(:CH_2).O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Zutröpfeln von 1 Mol.-Gew. Chlorameisenester zu 1 Mol.-Gew. Natriumaceton (FREER, *A.* **283**, 381). — Kp: 129—130°. Verbindet sich mit Brom. Wird von Barytwasser in CO_2, Alkohol, Isopropylalkohol und Aceton zerlegt. Beim Erhitzen mit PCl_5 entstehen 2-Chlorpropen und Chlorameisensäureester.

Kohlensäureäthylisomesityloxydester $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C:CH.C(:CH_2).O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Kohlensäureäthylisoacetonester u. s. w. aus 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester und 1 Mol.-Gew. Natriumaceton (FREER, *A.* **283**, 389). Man fractionirt das Product im Vacuum. — Kp_{30}: 114°. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure in CO_2, Alkohol und Aceton.

Dimolekulares Acetonsuperoxyd $C_6H_{12}O_4 = (CH_3)_2C{<}^{O.O}_{O.O}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Man verreibt 25 g Kaliumpersulfat mit 27,5 g conc. Schwefelsäure, giebt nach 10 Minuten 75 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzu, verreibt, bis ein trockenes Pulver entstanden ist, und fügt letzteres (trockenes „CARO'sches Reagens") auf einmal bei 10° unter Kühlung zu einer Lösung von 5 g Aceton in 40 g Aether (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3632; **33**, 858). — Prismen (aus Essigester). Schmelzp.: 132—133°. Sehr flüchtig mit Wasser- und Aether-Dämpfen. Schwer löslich in Wasser. Explodirt heftig beim Schlag und beim Reiben.

Tricycloacetonsuperoxyd $C_9H_{18}O_6 = (CH_3)_2C{<}^{O.O.C(CH_3)_2.O}_{O.O.C(CH_3)_2.O}$. *B.* Bei vierwöchentlichem Stehen eines, unter Kühlung bereiteten Gemisches von 11,6 g Aceton mit 13,6 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 50% und einem Tropfen Phosphorsäure (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 2267; D.R.P. 84953, *B.* **29** Ref., 195). Entsteht augenblicklich, wenn man zu einer Mischung von etwa gleichen Gewichten H_2O_2-Lösung von 50% und Aceton conc. Salzsäure unter Kühlung giebt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 859). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 94—95° (B., V., *B.* **32**, 3632). Unlöslich in Wasser, Säuren und

Alkalien, leicht löslich in Benzol u. s. w. Flüchtig. Sehr explosiv. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und H_2O_2.

* **Blausäureaceton, Oxyisobuttersäurenitril** $C_4H_7ON = (CH_3)_2C(OH)CN$ (*S. 979*). Bei Einwirkung von PCl_5 entsteht ein Gemenge von α-Chlorisobuttersäurenitril mit Methylacrylsäurenitril (HENRY, *C.* **1898** II, 661).

Acetat $C_6H_9O_2N = (CH_3)_2C(O.C_2H_3O)CN$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 180—182°. D^{19}: 0,997 (HENRY, *C.* **1898** II, 661).

* *Ammoniakabkömmlinge des Acetons* (*S. 980—985*).

1) * **Diacetonamin** $C_6H_{13}ON = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$ (*S. 980*). Beim Kochen mit KCNO entsteht Anhydrodiacetonharnstoff $C_7H_{12}N_2O$ (Spl. zu Bd. I, S. 1315). Verbindet sich direct mit Phenylsenföl zu Diacetonphenylthioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2SO$ (W. TRAUBE, *B.* **27**, 277).

Diacetonalkamin $CH_3.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1176 (Z. 3 v. u.) u. Spl. dazu.*

* **Diacetonamin und Aldehyde** (*S. 982*). *Die hierunter aufgeführten Verbindungen sind ihrer Constitution nach Abkömmlinge von Homologen des Piperidins und würden daher in Bd. IV aufzuführen sein. Wegen ihres Zusammenhanges mit dem Aceton sind sie hier belassen; ihre Combinationsproducte mit aromatischen Componenten s. indess im Spl. zu Bd. IV, S. 40—43.*

* **Vinyldiacetonamin** $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH_3.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (*S. 982*). *Darst.* {Man kocht 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin} mit 7 Thln. 80%igem Alkohol und 1 Thl. Paraldehyd 60 Stunden lang am Kühler, filtrirt das ausgeschiedene Oxalat und dampft die Mutterlauge zur Gewinnung des Restes ein (HARRIES, Privatmittheilung; vgl. {FISCHER, *B.* **17**, 1793)}. — Vereinigt sich mit Aethyl- und Phenyl-Mercaptan zu Trimethylpiperidin-Diäthylmercaptol (vgl. Spl. zu S. 994) bezw. Diphenylmercaptol (PAULY, *B.* **31**, 3148).

* **Vinyldiacetonalkamine** $C_8H_{17}ON = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2 \\ \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ CH_3.CH—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (*S. 982*). Das durch Reduction des Vinyldiacetonamins entstehende Präparat ist ein Gemisch von zwei stereoisomeren Verbindungen (α und β); ein solches Gemisch bildet sich auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-p-Aminotrimethylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 485), während in gleicher Reaction aus β-Aminotrimethylpiperidin nur das β-Alkamin entsteht. Die beiden Isomeren krystallisiren gewöhnlich zusammen in schönen sechsseitigen Prismen vom Schmelzp.: 120—121°, die ihren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht ändern. Sie lassen sich als Chlorhydrate von einander trennen, da das α-Chlorhydrat in Alkohol-Aether nicht löslich, das β-Chlorhydrat darin löslich ist (HARRIES, *A.* **294**, 337, 358, 369; Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 96 539, 95 621, 95 622; *C.* **1898** I, 1048, 1253).

a) ***α-Vinyldiacetonalkamin (stabile Modification).*** *B.* Durch Behandlung des labilen Vinyldiacetonalkamins oder des bei der Reduction des Vinyldiacetonamins erhältlichen Gemisches der beiden isomeren Vinyldiacetonalkamine mit Natriumamylat (HARRIES). — Würfel. Schmelzp.: 137—138°. Kp: 208—211°. 1 g löst sich in ca. 9—10 ccm siedendem Benzol.

b) ***β-Vinyldiacetonalkamin (labile Modification).*** Durch elektrolytische Reduction von Vinyldiacetonamin in schwach alkalischer Lösung (hierbei wird von der stabilen Modification nichts gebildet) (Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 95 623; *C.* **1898** I, 647). — Prismen. Schmelzp.: 160—161°. Kp: 204—205°. 1 g löst sich in ca. 30 ccm siedendem Benzol. Geht durch 20-stdg. Kochen mit einer Lösung von 10 g Natrium in 40 g Amylalkohol in die α-Verbindung über (HARRIES).

Vinyldiacetonalkamin giebt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure bezw. Jodwasserstoffsäure γ-Brom- bezw. γ-Jodtrimethylpiperidin (s. S. 499) (PAULY, HARRIES, *B.* **31**, 666).

Vinyldiacetonaminoxim $C_8H_{16}ON_2 = OH.N:C<\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2\,.\,C(CH_3)_2 \end{matrix}>NH$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin und salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger Lösung (HARRIES, *A.* **294**, 350); man fällt durch gesättigte Pottaschelösung (H., Privatmitth.). — Tafeln. Schmelzp.: 150—151°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Geht durch Reduction in α- bezw. β-Aminotrimethylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 485—486) über; bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholisch-salzsaurer Lösung unterhalb 5° entsteht hauptsächlich die α-Verbindung, bei der Reduction mit Natrium in heissem Amylalkohol hauptsächlich die β-Verbindung (H., *A.* **294**, 352, 364). — **Einfach salzsaures Salz** $C_8H_{16}ON_2.HCl$. *B.* Aus dem zweifach

salzsauren Salz bei 120°. Blätterige Gebilde aus absolutem Alkohol. — Zweifach salzsaures Salz $C_8H_{16}ON_2.2HCl$. *B.* Aus mit Salzsäure gesättigter alkoholischer Lösung des Oxims durch Fällung mit absolutem Aether. Zunächst dickes Oel, dann weisse Prismen; sehr hygroskopisch.

N-Methylvinyldiacetonalkamin $C_9H_{19}ON = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2 \\ CH_3.CH.N(CH_3).C(CH_3)_2 \end{matrix}$. a) ***α-Verbindung.*** *B.* Durch Methyliren des stabilen Vinyldiacetonalkamins (S. 498). — Aus dem β-N-Methylvinyldiacetonalkamin (s. u.) durch 20-stdg. Kochen mit Natriumamylat (HARRIES, *A.* **296**, 336). — Hellgelbes Oel. Erstarrungspunkt unterhalb —20°. Kp_{744}: 225—226°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Hydrat $C_9H_{19}ON + 2H_2O$, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 39—40°. — Chlorhydrat. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat, Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Chloraurat, Tafeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Bromhydrat $C_9H_{19}ON.HBr$, sechsseitige Tafeln.

b) ***β-Verbindung.*** *B.* Durch Methyliren des labilen Vinyldiacetonalkamins (S. 498) (HARRIES, *A.* **296**, 340). — Feine Prismen oder Säulen. Schmelzp.: 70—72°. Kp_{744}: 220°. Leicht löslich in Wasser. 1 g löslich in 2—3 ccm Petroleumäther. Wird durch 20-stdg. Kochen mit Natriumamylat in die α-Verbindung verwandelt. — Chlorhydrat. Löslich in absolutem Alkohol. — Chloroplatinat. Gefiederte Krystalle. — Chloraurat. Dicke Prismen.

α-N-Dimethylvinyldiacetonalkammoniumjodid $C_{10}H_{22}ONJ = CH(OH)<\begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2 \\ CH_2.CH(CH_3) \end{matrix}>N(CH_3)_2J$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf stabiles Vinyldiacetonalkamin (S. 498) (HARRIES, *A.* **296**, 324). — Blättchen. Zersetzungspunkt ca. 270°. 1 g löslich in ca. 25 ccm siedendem, absolutem Alkohol.

***Vinyldiacetonin** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} CH_2.CH:CH \\ CH_3.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH:CH.CH_2 \\ CH_3.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (*S. 982*). — Mandelsaures Salz $C_8H_{15}N.(C_6H_5.CH[OH].CO_2H)$. *B.* Aus γ-Jodtrimethylpiperidin (s. u.) und mandelsaurem Ag in petrolätherischer Lösung. Aus Vinyldiacetonin und Mandelsäure (PAULY, HARRIES, *B.* **31**, 668). — Nädelchen aus Toluol. Schmelzp.: 147°.

γ-Bromtrimethylpiperidin $C_8H_{16}NBr = \begin{matrix} CH_2.CHBr.CH_2 \\ CH_3.CH-NH-C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 1 Thl. α- oder β-Vinyldiacetonalkamin (S. 498) mit 4 Thln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,8) auf 150° (PAULY, HARRIES, *B.* **31**, 667). — Schmelzp.: 16°. In organischen Solventien leicht löslich, in Wasser unlöslich. — $C_8H_{16}NBr.HBr$. Kleine, zugespitzte Prismen aus Wasser. Löslich in 7 Thln. Wasser von 100°. — Pikrat $C_8H_{16}NBr.C_6H_3O_7N_3$. Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 188—190°.

***γ-Jodtrimethylpiperidin** $C_8H_{16}NJ = \begin{matrix} CH_2.CHJ.CH_2 \\ CH_3.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (*S. 982*). *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von 1 Thl. α- oder β-Vinyldiacetonalkamin (S. 498) mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (PAULY, HARRIES, *B.* **31**, 667). — Setzt sich mit mandelsaurem Ag zu mandelsaurem Vinyldiacetonin und AgJ um. — Jodhydrat. Löslich in 18—20 Thln. siedendem Wasser.

Isovalerdiacetonalkamin $C_{11}H_{23}ON = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2.CH \quad NH — C(CH_3)_2 \end{matrix}$. a) ***Labile Modification.*** *B.* Durch elektrolytische Reduction von *Isovalerdiacetonamin (*S. 982*) in schwach alkalischer Lösung (hierbei wird von der stabilen Modification nichts gebildet) (Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 95 623; *C.* **1898** I, 647). Durch Reduction von Isovalerdiacetonamin mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung und Krystallisation des freien Basengemisches aus Petroleumäther, wobei die labile Form zuerst auskrystallisirt und die stabile Form im Filtrat verbleibt (SCH., D.R.P. 95 620, 95 621, 95 622; *C.* **1898** I, 1048). Durch Zersetzung des p-Aminodimethylisobutylpiperidins (Spl. zu Bd. IV, S. 486) mit salpetriger Säure (HARRIES, D.R.P. 99 004, 99 005; *C.* **1898** II, 1190). — Prismen. Schmelzp.: 93—94°. Lagert sich bei der Behandlung mit Natriumamylat in die stabile Form um.

b) ***Stabile Modification.*** *B.* Aus der labilen Form mittels Natriumamylats (SCH., D.R.P. 95 621; *C.* **1898** I, 1048). — Schmelzp.: 80—82°.

Oenanthdiacetonalkamin $C_{13}H_{27}ON = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2 \\ C_6H_{13}.CH \quad NH \quad C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von *Oenanthdiacetonamin (*S. 983*) in schwach alkalischer Lösung (SCH., D.R.P. 95 623; *C.* **1898** I, 647). — Schmelzp.: 77—79°.

2) * **Triacetonamin** $C_9H_{17}ON + H_2O = NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2.CH_2}{C(CH_3)_2.CH_2}>CO + H_2O$ (*S. 983*). *B.* Bei mehrtägigem Schütteln von 25 g Phoron (S. 525) mit 80 ccm Ammoniak (D: 0,925) (Guareschi, *B.* **28** Ref., 160) — Schmelzp.: 59—60° (wasserhaltig). Schmelzp.: 35,1° (wasserfrei). Wird in wässeriger Lösung von Brom-Bromkaliumlösung in das Perbromid seines Bromhydrates und N-Bromtriacetonamin (s. u.) übergeführt (Pauly, *B.* **31**, 668). Reagirt mit Mercaptanen unter Bildung von Alkyltriacetoninsulfiden (vgl. Aethyltriacetoninsulfid, S. 507) (P., *B.* **31**, 3145). — Triacetonaminbromhydrat-Perbromid $C_9H_{17}ON.HBr.Br_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung auf die wässerige Lösung des Triacetonamins, neben N-Bromtriacetonamin (P., *B.* **31**, 669). — Goldgelbe, flache Nadeln aus $CHCl_3$ + Aether; zersetzt sich bei 71—72°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Bromwasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, welch' letzteres dabei bromirt wird; sehr unbeständig; spaltet sich bei 80—90° in die Bromhydrate des Triacetonamins und Dibromtriacetonamins (s. u.). — $(C_9H_{17}NO.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$. Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 185° (unter Zersetzung).

N-Methyltriacetonamin $C_{10}H_{19}ON = CH_3N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2.CH_2}{C(CH_3)_2.CH_2}>CO$. *B.* Bei 24-stdg. Schütteln von 18 g Phoron mit 15 g Methylaminlösung von 33% (Guareschi, *B.* **28** Ref., 160). — Flüssig. Kp: 200° (nicht unzersetzt). — $(C_{10}H_{19}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag, aus Nadeln bestehend. — $C_{10}H_{19}ON.HCl.AuCl_3$. Gelbe Tafeln. — $(C_{10}H_{19}ON.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$. Niederschlag. Orangerothe, dicke Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 137—139°.

N-Aethyltriacetonamin $C_{11}H_{21}ON = C_2H_5N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2.CH_2}{C(CH_3)_2.CH_2}>CO$. *B.* Aus 6,4 g Phoron und 7 g Aethylaminlösung von 33% (Guareschi). — Flüssig. — $(C_{11}H_{21}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 157—158° (unter Zersetzung).

N-Allyltriacetonamin $C_{12}H_{21}ON = C_3H_5N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2.CH_2}{C(CH_3)_2.CH_2}>CO$. *B.* Aus Phoron und Allylamin (Guareschi). — Flüssig. — $(C_{12}H_{21}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in heissem Wasser und absolutem Alkohol.

N-Bromtriacetonamin $C_9H_{16}ONBr = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO.CH_2}{(CH_3)_2C.NBr.C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung auf wässerige Triacetonaminlösung unter Kühlung (Pauly, *B.* **31**, 668). — Lange, zerschlissene Bänder aus Petroleumäther. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in organischen Solventien, sehr wenig in Wasser. Vereinigt sich mit Brom.

Dibromtriacetonamin $C_9H_{15}ONBr_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{BrHC.CO.CHBr}{(CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2}$ (vgl. Pauly, Rossbach, *B.* **32**, 2000). *B.* Durch Erhitzen des Triacetonaminbromhydrat-Perbromids auf 80—90°, neben Triacetonaminbromhydrat. — *Darst.* Man lässt in die 80—90° warme, stark bromwasserstoffsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. Triacetonamin die Lösung von 4 At.-Gew. Br in KBr-Lösung einlaufen (Pauly, *B.* **31**, 670). — Atlasglänzende Nädelchen aus 10 Thln. Benzol; zersetzt sich zwischen 140—150°; beim Kochen mit Wasser entsteht ein isomeres Dibromtriacetonamin (s. u.) bezw. ein bromfreies, mentholartig riechendes, basisches Oel vom Kp: ca. 170°, das leicht verharzt. — Wird von conc. wässerigem Ammoniak in α-Tetramethylpyrrolin-β-Carbonsäureamid (s. Spl. zu Bd. IV, S. 61) übergeführt (P., R.), von Zinkstaub und Eisessig zu Triacetonamin reducirt (P., R.). — Bromhydrat. Sechsseitige Täfelchen aus viel siedender Bromwasserstoffsäure, zersetzt sich bei ca. 203°. Sehr wenig löslich.

Isomeres Dibromtriacetonamin $C_9H_{15}ONBr_2$. *B.* Durch Destillation des aus Triacetonaminbromhydrat-Perbromid entstehenden Dibromtriacetonamins (s. o.) mit Wasserdampf (Pauly, *B.* **31**, 671). — Blass smaragdgrüne Prismen aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 60—61°. Leicht löslich; riecht stechend campherartig.

* **Triacetonalkamin** $C_9H_{19}ON = NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2.CH_2}{C(CH_3)_2.CH_2}>CH(OH)$ (*S. 984*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von Triacetonamin in schwach alkalischer Lösung (hierbei wird kein Pseudotriacetonalkamin gebildet) (Chem. Fabr. vorm. Schering, D.R.P. 95 623; *C.* **1898** I, 647).

Perbromid des Bromhydrats $C_9H_{20}ONBr_3 = C_9H_{19}ON.HBr.Br_2$. *B.* Durch Einwirkung von Br auf Triacetonalkaminbromhydrat (Samtleben, *B.* **31**, 1147). — Orangerothe Nadeln aus $CHCl_3$; zersetzt sich bei 160°. Verliert das addirte Brom leicht; liefert bei der Einwirkung von Alkalien N-Bromtriacetonalkamin.

* **N-Methyltriacetonalkamin** $C_{10}H_{21}ON = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2 \\ (CH_3)_2C-N(CH_3)-C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (*S. 984*). — Perbromid des Bromhydrats $C_{10}H_{21}ON.HBr.Br_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf N-Methyltriacetonalkaminbromhydrat (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1148). — Nadeln. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — Bei der Einwirkung von Soda entstehen Methyltriacetonalkamin und in geringerer Menge N-Bromtriacetonalkamin (S., *B.* **32**, 664).

N-Bromtriacetonalkamin $C_9H_{18}ONBr = \begin{matrix} H_2C.CH(OH).CH_2 \\ (CH_3)_2C-N(Br).C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Schütteln von frisch gefälltem Perbromid des Triacetonalkamins mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung. Durch Einwirkung von Br auf Triacetonalkamin, neben Perbromtriacetonalkaminbromhydrat (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1148). Entsteht, neben N-Methyltriacetonalkamin, bei der Einwirkung von Soda auf das Perbromid des N-Methyltriacetonalkaminbromhydrats in geringer Menge (S., *B.* **32**, 664). — Mattgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 101°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, etwas in siedendem Wasser.

* **Triacetonin** $C_9H_{17}N = NH<\begin{matrix} C(CH_3)_2.CH_2 \\ C(CH_3)_2.CH \end{matrix}>CH$ (*S. 984*). *B.* Das Bromhydrat entsteht durch Umlagerung beim Aufbewahren von γ-Brom-$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-Tetramethylpiperidin (s. u.) (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 665). — Perbromid des Bromhydrats $C_9H_{17}N.HBr.Br_2$. *B.* Durch Einwirkung von Br auf in Alkohol + HBr gelöstes Triacetonin bei gewöhnlicher Temperatur (S., *B.* **32**, 667). Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 55°. Fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol. Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in $\beta\gamma$-Dibromtetramethylpiperidinbromhydrat (s. u.) um.

γ-**Brom**-$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-**Tetramethylpiperidin** $C_9H_{18}NBr = \begin{matrix} Br.CH \quad CH_2 \quad C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3)_2.NH \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Triacetonalkamin (S. 500) mit der 4-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 664). Durch Einwirkung von heissen Säuren oder Ammoniak auf das N-γ-Dibromderivat (s. u.) (S.). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 45°. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroïn; sublimirt theilweise unzersetzt. Lagert sich langsam in Triacetoninbromhydrat (s. o.) um. — $C_9H_{18}NBr.HBr$. Nadeln aus Wasser. — Perbromid des Bromhydrats $C_9H_{18}NBr.HBr.Br_2$. Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert mit Soda N-γ-Dibromtetramethylpiperidin.

$\beta\gamma$-**Dibrom**-$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-**Tetramethylpiperidin** $C_9H_{17}NBr_2 = \begin{matrix} Br.CH-CHBr-C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3)_2.NH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen des Triacetoninbromhydratperbromids (s. o.) über den Schmelzpunkt (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 667). — $C_9H_{17}NBr_2.HBr$. Kurze, sechsseitige, mikroskopische Prismen aus Wasser, die sich bei 170° zersetzen. Löslich in Alkohol oder 60 Thln. Wasser, sonst fast unlöslich. Bei der Einwirkung von Alkalien entsteht Triacetonin.

N-γ-**Dibrom**-$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-**Tetramethylpiperidin** $C_9H_{17}NBr_2 = \begin{matrix} Br.CH \quad CH_2-C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3)_2.N.Br \end{matrix}$. *B.* Durch Verreiben von γ-Brom-$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-Tetramethylpiperidinbromhydratperbromid (s. o.) mit verdünnter Sodalösung (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 665). — Lange, gelbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser; riecht stark nach Campher; sehr beständig gegen heisses Wasser und Alkali; wird von verdünnten Säuren und Ammoniak unter Bildung von γ-Bromtetramethylpiperidin zersetzt.

*γ-**Jod**-$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-**Tetramethylpiperidin** $C_9H_{18}NJ = CHJ<\begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix}>NH$ (*S. 985*). *B.* Durch Erhitzen von Triacetonalkamin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 665). — Perbromid des Bromhydrats. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr unbeständig. Liefert bei der Einwirkung verdünnter Sodalösung viel γ-Jodtetramethylpiperidin und nur wenig N-Bromderivat (s. u.)

N-Brom-γ-**Jod**-$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-**Tetramethylpiperidin** $C_9H_{17}NBrJ = \begin{matrix} J.CH-CH_2-C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3)_2.N.Br \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung verdünnter Sodalösung auf das Perbromid des γ-Jodtetramethylpiperidinbromhydrats (s. o.), neben viel γ-Jodtetramethylpiperidin (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 666). — Warzenförmig angeordnete Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 98°. Löslich in Alkohol. Riecht campherähnlich.

Triacetonhydroxylaminderivate *s. Spl. zu Bd. I, S. 1033 unter Phoronoxim u. s. w.*

3) * **Triacetondiamin** $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO.CH_2.C(NH_2)(CH_3)_2$ (*S. 985*). *B.* Bei der Reduction von Triacetondihydroxylaminanhydrid (Spl. zu Bd. I, 1033) mit Zinkstaub

+ Salzsäure (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2733). Beim Behandeln von Phoron (S. 525) mit Ammoniak unter Vermeidung jeder Erwärmung (Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 98 705; *C.* **1898** II, 951). — Kp_{12}: ca. 95° (H., L.). Durch Reduction entsteht Triacetonalkadiamin (s. u.). Durch Erwärmen mit Wasser auf 70—80° entsteht Triacetonamin (S. 500). — $C_9H_{20}ON_2.2HCl.ZnCl_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (REUTER, *C.* **1899** II, 178). Zersetzt sich bei 208°. Unlöslich in Alkohol und Aether. — Oxalat $C_9H_{20}ON_2.2C_2H_2O_4$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 189° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Petroleumäther.

Triacetonalkadiamin $C_9H_{22}ON_2 = (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH(OH).CH_2.C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduction von Triacetondihydroxylamin (Spl. zu Bd. I, 1033) oder seinem Anhydrid mit starkem Natriumamalgam in verdünnter, schwefelsaurer Lösung (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2735). Durch Reduction von Triacetondiamin (s. o.), z. B. mit Natriumamalgam (Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 96 657, 98 705, *C.* **1898** II, 157, 951). — Rhombische Prismen aus Aether. Schmelzp.: 98—99° (H., L.). Kp: 205—210° (H., L.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Aether und Petroleumäther. Geht durch erschöpfende Methylirung mit Jodmethyl unter Zulauf von Alkali in Dimethylheptadiënol (S. 87) über. Bildet leicht lösliche Salze.

**Substitutionsproducte des Acetons (S. 986—993).*

*Monochloraceton $C_3H_5OCl = CH_2Cl.CO.CH_3$ (*S. 986*). *Darst.* Man leitet unter Wasserkühlung in 40 Thle. Aceton, in welchem sich 10 Thle. Marmor befinden, Chlor ein, während man 18—20 Thle. Wasser zutropfen lässt. Die Reaction ist beendet, wenn nur noch wenig Marmor vorhanden ist; dann überlässt man das Reactionsproduct 24 Stunden sich selbst und fractionirt die obere Schicht desselben (FRITZSCH, *B.* **26**, 597; *A.* **279**, 313; D.R.P. 69 039; *Frdl.* **III**, 9). — NH_3 erzeugt Methylglyoxim (S. 492). — $(HgSO_4)_2.3HgO.C_3H_5OCl$ (DENIGÈS, *A. ch.* [7] **18**, 400).

S. 986, Z. 17 v. o. statt: „262“ lies: „2629“.

*Dichloracetone $C_3H_4OCl_2$ (*S. 986*). a) ****α-Dichloraceton, 1,1-Dichlorpropanon*** $CH_3.CO.CHCl_2$ (*S. 986*). Beim Kochen mit K_2CO_3-Lösung von 10% entsteht Acrylsäure.

b) ****s-Dichloraceton, 1,3-Dichlorpropanon*** $(CH_2Cl)_2CO$ (*S. 986*). *Darst.* Beim Einleiten von Chlor, unter Zutröpfeln von 7 Thln. Wasser und anfangs unter Kühlung, in ein Gemisch aus 4 Thln. Aceton und 6 Thln. Marmor (FRITSCH, *A.* **279**, 316).

Das Dichloraceton aus Dichlorhydrin liefert mit Phtalimidkalium nicht Diphtalimidoaceton, sondern ein Isomeres (POSNER, *B.* **32**, 1250).

*Tetrachloraceton $C_3H_2OCl_4$. a) ****1,3,3,3-Tetrachloraceton*** $CH_2Cl.CO.CCl_3$ (*S. 987*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in gekühlten Isopropylalkohol (BROCHET, *Bl.* [3] **13**, 117; *A. ch.* [7] **10**, 134). — Flüssig bei —21°. Kp: 183°. D^{15}_4: 1,624 (BR.). n_D^{18}: 1,497. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen $CHCl_3$, Chloressigsäure und Trichloressigsäure. Reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, Kaliumpermanganat, FEHLING'sche Lösung, färbt nicht Rosanilinbisulfit. — Das *Hydrat $C_3H_2OCl_4.4H_2O$ (*S. 987, Z. 8 v. u.*) *schmilzt nicht bei 38°, sondern bei 46°.*

*Pentachloraceton $C_3HOCl_5 = CHCl_2.CO.CCl_3$ (*S. 988*). *B.* Entsteht neben Hexachloraceton beim Chloriren von Aceton am Sonnenlichte, später unter Erwärmen (FRITSCH, *A.* **279**, 317). — D^{15}: 1,69. Geht durch Erhitzen mit PCl_5 auf 180° in Heptachlorpropan über. Liefert mit verdünnter Kalilauge $CHCl_3$ und Dichloressigsäure. Mit Anilin und verdünnter Essigsäure entstehen $CHCl_3$ und Dichloressigsäureanilid.

*Monobromaceton $C_3H_5OBr = CH_2Br.CO.CH_3$ (*S. 989*). *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Chloraceton mit wässerig-methylalkoholischer KBr-Lösung (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1555). Entsteht neben Dibromaceton durch Einleiten bei 28—31° von Bromdämpfen, unter allmählichem Zugiessen von 2½ Thln. Wasser, in 4 Thln. Aceton und 1 Thl. Marmor (SCH., M.). — Reinigung durch Vacuumdestillation: BRENDLER, TAFEL, *B.* **31**, 2683. — Kp_{25-26}: 48—53° (B., T.). Kp_8: 31,4°. Kp_{725}: 136,5° (in kleinen Mengen unzersetzt) (SCH., M.). Der Dampf reizt heftig zu Thränen.

*Tetrabromacetone $C_3H_2OBr_4$. a) ****α-Tetrabromaceton, 1,1,1,3-Tetrabrompropanon*** $CBr_3.CO.CH_2Br$ (*S. 989*). *B.* Entsteht neben anderen Producten aus 4,5-Diphenyloktandion(2,7) (Hptw. Bd. III, S. 301) mit Brom und Eisessig (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 2127).

b) ***s-Tetrabromaceton, 1,1,3,3-Tetrabrompropanon*** $CHBr_2.CO.CHBr_2$. *B.* Neben Pentabromaceton beim Versetzen einer conc. Lösung von Acetondicarbonsäure mit Brom (LEDERER, D.R.P. 98 009; *C.* **1898** II, 742). — Gelblich gefärbtes Oel. Zersetzt sich beim Erwärmen. Mit Alkalien wird kein Bromoform gebildet.

*Pentabromaceton $C_3HOBr_5 = CHBr_2.CO.CBr_3$ (*S. 989*). *B.* Durch Oxydation des Tetrabromdiacetyls mit H_2O_2 in einer Ausbeute von 30—40% (KELLER, MAAS, *C.* **1898** I,

24). Aus Acetondicarbonsäure und Brom (BERGESIO, SABBATANI, *C.* **1899** I, 596; LEDERER, D.R.P. 98 009; *C.* **1898** II, 742). — Lange Prismen aus Aether. Schmelzp.: 72,8° (K., M.); 76° (L.). Sublimirt bei höherer Temperatur anscheinend ohne Zersetzung. Riecht eigenartig durchdringend. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den organischen Solventien. Giebt an $AgNO_3$ drei Atome Brom ab. Mit verdünnten Alkalien entsteht Bromoform.

* **Jodaceton** $C_3H_5OJ = CH_2J.CO.CH_3$ (*S. 991*). *B.* Bei 48-stdg. Stehen von 20 g Chloraceton mit einer conc., wässerigen, mit Holzgeist versetzten Lösung von 40 g KJ (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1558). — Kp_{11}: 58,4°.

* **s-Dijodaceton** $C_3H_4OJ_2 = CH_2J.CO.CH_2J$ (*S. 991*). *B.* Beim allmählichen Zugeben einer Lösung von 2 Thln. Krystallsoda in 20 Thln. Wasser zu einem Gemenge von 1 Thl. Acetondicarbonsäure, gelöst in der 20fachen Menge Wasser und 4 Thln. Jod (LEDERER, D.R.P. 95 440; *C.* **1898** I, 811). — Geruchlos. Schmelzp.: 65—66°.

s-Tetrajodaceton $C_3H_2OJ_4 = CO(CHJ_2)_2$. *B.* Beim Stehen von 1 g Acetondicarbonsäure mit 10 g HJO_3, gelöst in 15 ccm Wasser (ANGELI, LEVI, *G.* **23** II, 97). Aus Acetondicarbonsäure durch Einwirkung von Jod in Gegenwart von HgO (LEDERER, D.R.P. 95 440; *C.* **1898** I, 811). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 142° (unter Bräunung). Sehr leicht löslich in Aceton.

Pentajodaceton $C_3HOJ_5 = J_3C.CO.CHJ_2$. *B.* Aus Pyromeconsäure (S. 264) durch Jodsäure (PERATONER, LEONARDI, *G.* **28** II, 299). In eine Lösung von 6 Thln. Acetondicarbonsäure und 4 Thln. Kaliumbromat in 15 Thln. Wasser werden allmählich 20 Thle. Jod eingetragen (LEDERER, D.R.P. 95 440, *C.* **1898** I, 811). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: gegen 164°. Sehr leicht zersetzlich, nur unter Kohlenwasserstoffen aufzubewahren. Wird durch HJ zu Aceton reducirt, durch verdünnte Kalilauge in Jodoform, CO_2 und Formaldehyd gespalten. Beim Erwärmen mit Sodalösung wird es in Dijodaceton übergeführt.

Perjodaceton $C_3OJ_6 = CJ_3.CO.CJ_3$. *B.* Zu einem Gemenge von 10 Thln. Acetondicarbonsäure, in der 10fachen Menge Wasser gelöst, und 20 Thln. Jod werden allmählich 9 Thle. Jodsäure hinzugefügt (unter Kühlung) (LEDERER, D.R.P. 95 440; *C.* **1898** I, 811). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmilzt gegen 78° unter vorhergehendem Sintern. Beim Kochen mit Wasser spaltet es Jod ab und geht dabei in Pentajod-, bezw. Tetrajod-Aceton über. Auch die meisten organischen Lösungsmittel zersetzen es. Verdünnte Natronlauge bildet Jodoform.

* **Isonitrosoaceton, Propanon(2)-Oxim(1)** $C_3H_5O_2N = CH_3.CO.CH(N.OH)$ (*S. 991*). Ist gegen Lakmus neutral und hat nur eine minimale elektrische Leitfähigkeit (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3103). Wird durch N_2O_4 in eine zähe, weisse, selbstentzündliche Substanz verwandelt (PONZIO, *G.* **27** I, 272). Liefert mit HNO_3 Acetylmethylnitrolsäure (S. 505). Wird von Zinn und Salzsäure zunächst zu Aminoaceton reducirt, welches dann in 2,5-Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 821) übergeht. Bei der Elektrolyse einer Lösung in verdünnter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Dimethylpyrazin (AHRENS, MEISSNER, *B.* **30**, 532). *Liefert mit Hydroxylamin Methylglyoxim (s. S. 971 des Hptw.). Salzsaures Hydroxylamin erzeugt Methylglyoxim und Methyloximinoäthylisoxazolonoxim $C_6H_9O_3N_3$ (siehe unten!).* Liefert mit $NaHSO_3$ ein in Nadeln krystallisirendes Salz $CH_3.C(OH,SO_3Na).CH(SO_3Na).NH.SO_3Na + 3H_2O$, das beim Erwärmen mit Salzsäure in Methylglyoxal (S. 485), $NaHSO_3$, Na_2SO_4 und NH_4HSO_3 zerfällt (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2542). Isonitrosoaceton vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. Aethylmercaptan in Aether bei Behandlung mit trockener Salzsäure zu einem Mercaptol (gelbrothes Oel), während die O-Alkyläther des Isonitrosoacetons mit 3 Mol.-Gew. Aethylmercaptan unter Bildung von Verbindungen der muthmaasslichen Constitution $R.O.NH.CH(S.C_2H_5).C(S.C_2H_5)_2.CH_3$ reagiren (POSNER, *B.* **32**, 1241, 1246). — Bildet mit trockenem Ammoniak kein Ammoniumsalz (H., F.).

S. 992, Z. 1 v. o. statt: „und säuert dann an" lies: „säuert dann an und schüttelt mit Aether aus".

1-Methyl-3-Acetyl-Isoxazolonoxim(2) $C_6H_8O_3N_2 = \begin{matrix}(H_3C.CO)CH-C(:NOH)\\ \cdot \qquad \cdot \\ O.N:C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,51) auf 1-Methyl-3-Oximinoäthylisoxazolonoxim(2) (s. u.). Nur in Form seines Phenylhydrazons $C_{12}H_{14}O_2N_4$ (gelbe Krystalle. Schmelzp.: ca. 208°) isolirt (SCHOLL, BAUMANN, *B.* **30**, 1308). — Liefert mit Hydroxylamin 1-Methyl-3-Oximinoäthylisoxazolonoxim(2) zurück und giebt bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure 1-Methyl-3 Dioximinoäthylisoxazolonoxim(2) (S. 504).

1-Methyl-3-Oximinoäthyl-Isoxazolonoxim(2) $C_6H_9O_3N_3 = CH_3.C(N.OH).CH\begin{matrix}\diagup C:N.OH \\ \cdot \\ \diagdown O.N:C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer conc., siedenden, wässerigen

Lösung von 32 g $NH_3O.HCl$ in eine siedende, wässerige Lösung von 32 g Isonitrosoaceton (SCHOLL, BAUMANN, *B.* **30**, 1297; vgl. SCH., *B.* **23**, 3578; JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2678). Aus Oximinomethylisoxazolon $C_4H_4O_3N_2$ (S. 183) beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. KOH oder mit H_2SO_4 von 15% (Jov.). Neben Oximinomethylisoxazolon, bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester (Jov., *B.* **30**, 2421). — Nädelchen (aus heissem Wasser). Verpufft bei 245—246°. Löslich in ca. 500 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol, leicht in starken Basen und Säuren, unlöslich in Essigsäure. Zerfällt bei 8—10-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure von 30% auf 140° in Ameisensäure, Essigsäure und NH_3O. NO_2 oder N_2O_3 erzeugt 1-Methyl-3-Oximinoacetyl-Isoxazolonoxim(2) $C_6H_7O_4N_3$ (s. u.) und die Verbindung $C_{12}H_{12}O_7N_6$ (s. u.). — $C_6H_9O_3N_3$. HCl. Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 112—113°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol.

1-Methyl-3-Oximinoacetyl-Isoxazolonoxim(2) $C_6H_7O_4N_3 + H_2O = CH(N.OH).CO.$
$CH<\begin{matrix}C:N.OH\\ \cdot\\ O.N:C.CH_3\end{matrix}$ $+ H_2O$. *B.* Man trägt 18 g NO_2 in eine gekühlte Lösung von 20 g 1-Methyl-3-Oximinoäthylisoxazolonoxim(2) (S. 503) in 300 g Aether ein, filtrirt nach 2 Tagen, verdunstet das Filtrat zum grössten Theil und fügt 100 ccm Wasser hinzu (SCHOLL, BAUMANN, *B.* **30**, 1301). Bei 2-tägigem Stehen scheiden sich Krystalle des Oxims $C_6H_7O_4N_3$ aus, die man mechanisch von einer klebrigen Masse (B.) trennt. Aus der abfiltrirten, wässerigen Lösung lässt sich durch Aether noch mehr Oxim gewinnen. Die klebrige Masse (B.) kocht man einige Zeit mit Wasser, aus der wässerigen Lösung krystallisirt dann der Körper $C_{12}H_{12}O_7N_6$ (s. u.), gelöst bleibt etwas Oxim $C_6H_7O_4N_3$. Dieses Oxim wird im Vacuum über H_2SO_4 entwässert, in $CHCl_3$ gelöst, daraus durch Ligroïn gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 91°. Verliert das Krystallwasser im Vacuum über H_2SO_4. Unlöslich in CS_2, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, löslich in Säuren und Alkalien. Verbindet sich mit NH_3O zu Methyldioximinoäthylisoxazolonoxim $C_6H_8O_4N_4$ (s. u.). Mit Anilin entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_4N_4$ (s. u.) mit Dimethyl-p-Phenylendiamin die Verbindung $C_{14}H_{17}N_5O_3$ (s. Hptw. Bd. IV, S. 598), mit Phenylhydrazin der Körper $C_{12}H_{13}N_5O_3$ (s. Hptw. Bd. IV, S. 768) und mit Diazobenzolchlorid der Körper $C_{12}H_{11}O_4N_5$ (Hptw. Bd. IV, S. 1477). — $Na.C_6H_6O_4N_3$. Feine Nädelchen. — $(C_6H_7O_4N_3)_2.Ag(OH)$. Feine Nädelchen.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_7N_6$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 20 g Methyloximinoäthylisoxazolonoxim (s. o.) in eine gekühlte Lösung von 15 g NO_2 in 300 g Aether (SCHOLL, BAUMANN, *B.* **30**, 1299). Man lässt 7 Tage unter Umschütteln stehen, giesst dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, verjagt den Aether und kocht die zurückbleibende, wässerige Flüssigkeit sammt dem darin befindlichen Oele ½ Stunde lang. — Feine Nädelchen, erhalten durch Fällen der kalten Lösung in $CHCl_3$ durch Aether. Schmelzp.: 267° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in heissem Aceton, fast gar nicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Anilinderivat $C_{12}H_{14}O_4N_4 = CH(NOH).C(N.C_6H_5).CH<\begin{matrix}C:N.OH\\ \cdot\\ O.N:C.CH_3\end{matrix}$ $+ H_2O$?. *B.* Bei mehrtägigem Stehen im Vacuum einer kaltgesättigten, wässerigen Lösung von 0,5 g Methyloximinoacetylisoxazolonoxim mit einer wässerigen Lösung von 0,22 g salzsaurem Anilin, 0,37 g Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure (SCH., B.). — Grosse Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Wasser.

1-Methyl-3-Dioximinoäthylisoxazolonoxim(2) $C_6H_8O_4N_4 = HO.N:CH.C(:NOH).$
$\begin{matrix}CH-C(:NOH)\\ \cdot \quad \cdot\\ O.N:C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-3-Oximinoäthylisoxazolonoxim(2) (s. o.) und N_2O_4 oder N_2O_3. Aus 1-Methyl-3-Oximinoacetylisoxazolonoxim(2) (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (SCHOLL, BAUMANN, *B.* **30**, 1298). — Gelbliche Platten oder Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 221° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in NaOH mit dunkelgelber Farbe, liefert beim Uebergiessen mit NH_3 ein in Wasser schwer lösliches, gelbes Ammonsalz. Wird bei weiterer Einwirkung von N_2O_4 in 1-Methyl-3-Oximinoacetylisoxazolonoxim(2) und eine Verbindung $C_{12}H_{12}O_7N_6$ (s. o.) (Anhydrid des ersteren?), von grüner Salpetersäure in 1-Oximinomethyl-3-Oximinoacetylisoxazolonoxim(2) (s. u.) übergeführt.

1-Oximinomethyl-3-Oximinoacetylisoxazolonoxim(2) $C_6H_6O_5N_4 = (HON:)CH.$
$\begin{matrix}CO.CH-C(:NOH)\\ \cdot \quad \cdot\\ O.N:C.CH(:NOH)\end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung grüner Salpetersäure (durch Verdünnung von mit N_2O_3 gesättigter, rauchender Salpetersäure mit Wasser erhalten) auf 1-Methyl-3-Dioximinoäthylisoxazolonoxim(2) (s. o.) (SCHOLL, BAUMANN, *B.* **30**, 1310). — Gelbliche, glänzende Prismen aus Aceton + $CHCl_3$. Schmelzp.: ca. 158° unter Zersetzung. Färbt

FEHLING'sche Lösung dunkelgrün, ohne selbst beim Kochen aus ihr Cu_2O abzuscheiden. Das Ag-Salz ist gelb, amorph und beim Erhitzen in wässeriger Lösung beständig.

***Diisonitrosoaceton** $C_3H_4O_3N_2$ = $CO(CH:NOH)_2$ (*S. 992*). Bei der Reduction mit Sn + HCl entsteht 1,3-Diaminoaceton (KALISCHER, *B.* **28**, 1520).

***Triisonitrosopropan** $C_3H_5O_3N_3$ = $(NOH):C(CH:NOH)_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1029.*

***Chlorisonitrosoaceton** $C_3H_4O_2NCl$ = $CH_3.CO.CCl(:NOH)$ (*S. 992, Z. 13 v. u.*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Isonitrosoaceton in $CHCl_3$ (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 98). Beim Behandeln von Aceton mit Aethylnitrit und alkoholischer Salzsäure (KISEL, *Ж.* **27**, 121). — *Darst.* Man lässt 21 ccm käufliches Aceton mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,37) und 8—10 Tropfen rother, rauchender Salpetersäure 1—3 Tage lang unter Kühlung (auf höchstens 40—50°) stehen, giesst in wenig Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Acetylmethylnitrolsäure (s. u.) löst man in 2—3 Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure und lässt die Lösung zuerst bei 0°, dann 1 Tag lang bei Zimmertemperatur stehen, giesst auf Eis und extrahirt mit Aether (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 316). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 96° (unter Zersetzung) (K.); 104—105° (B., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in conc. Salzsäure (B., TRYLLER, *A.* **283**, 225). — Beim Erwärmen mit Ligroïn tritt geringe Zersetzung ein. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ und Wasser entsteht Chlormethylglyoxim (s. Spl. zu Bd. I, 1029). Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Salzsäure und Destillation des Productes (schliesslich im Vacuum) entstehen NH_3, Aceton und zwei Verbindungen $C_{10}H_{20}O_4$ (Kp_{12}: 67° und Kp_{12}: 126—130°). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure, Ameisensäure, NH_3O und Salzsäure. Beim Erwärmen mit Alkalien wird HCN abgespalten.

Nitroaceton von Henry (nach LUCAS, *B.* **32**, 604, 3182, kein Nitroaceton; vgl. dagegen HENRY, *B.* **32**, 865) $C_3H_5O_3N$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure auf Nitroisopropylalkohol (HENRY, DE BATTICE, *C.* **1898** II, 887; *R.* **17**, 398; vgl. auch HENRY, *B.* **32**, 865). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp_{717}: 152°. D^{14}: 1,070. Hat die Eigenschaften einer Säure und macht CO_2 aus Carbonaten frei.

Nitroaceton von Lucas $C_3H_5O_3N$ = $CH_3.CO.CH_2.NO_2$ = $CH_3.CO.CH:NO.OH$. *B.* Aus Jodaceton und Silbernitrit in ätherischer Lösung (LUCAS, *B.* **32**, 604, 3179). — Tafeln (aus Aether). Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 49°; ziemlich löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. K = 0,001026. Sublimirt bei 100° theilweise unzersetzt; wird von Natronlauge erst bei längerem Erwärmen zersetzt. Reagirt nicht mit Hydroxylamin oder α-Benzylhydroxylamin, giebt aber ein Phenylhydrazon. Durch Reduction entsteht Aminoaceton. — Ammonsalz $CH_3.CO.CH:NO_2NH_4$. Weisses, hygroskopisches, zersetzliches Krystallpulver; giebt leicht Ammoniak ab.

Acetylmethylnitrolsäure $C_3H_4O_4N_2$ = $CH_3.CO.C(NO_2):N.OH$. *B.* Man vermischt in einem Cylinder 21 ccm Aceton mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,14), bringt unter die Mischung wenig rothe, rauchende Salpetersäure, stellt den Cylinder auf 8 Tage in Wasser von Zimmertemperatur und schüttelt dann mit Aether aus (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 222). Bei der Oxydation von Isonitrosoaceton (S. 503) mit HNO_3 (B., TR.). — Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 55—62° unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Ligroïn. Unbeständig. Mit conc. Salzsäure entsteht Chlorisonitrosoaceton (s. o.).

Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$. *Darst.* Man giesst 10 g Aceton in zwei Portionen in eiskalte Salpetersäure (D: 1,5) und giesst nach dem Abkühlen in Eiswasser. Das gefällte und ausgewaschene Oel trägt man in überschüssiges Ammoniak ein (APETZ, HELL, *B.* **27**, 939). Man saugt die nach einiger Zeit gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit heissem Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus verdünnter Essigsäure und Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, schwer in heissem Alkohol. Liefert ein Diacetylderivat. Conc. Salzsäure spaltet bei 150° Ammoniak ab. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Trinitroderivat.

Diacetylderivat $C_{28}H_{26}O_8N_{18}$ = $C_{24}H_{20}N_{18}O_6(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ mit Acetylchlorid auf 100° (APETZ, HELL, *B.* **27**, 941). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—165°.

Tribenzoylderivat $C_{45}H_{34}O_9N_{18}$ = $C_{24}H_{19}N_{18}O_6(C_7H_5O)_3$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ mit Benzoylchlorid im Rohre auf 100° (APETZ, HELL, *B.* **27**, 941). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 193—194°.

Bromderivat $C_{24}H_{14}O_6N_{18}Br_8$ (?). *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ mit Brom auf 100° (APETZ, HELL, *B.* **27**, 943). — Citronengelbe, mikroskopische Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

Trinitroderivat $C_{24}H_{19}O_{12}N_{21} = C_{24}H_{19}N_{18}O_6(NO_2)_3$. *B.* Beim Lösen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ (s. o.) in Salpetersäure (D: 1,5) (APETZ, HELL, *B.* **27**, 942). Man giesst sofort in Wasser. — Lange, gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aminoaceton $C_3H_7ON = CH_2(NH_2).CO.CH_3$ *s. Bd. I, S. 1230 u. Spl. dazu.*

* **1,3-Diaminoaceton** $C_3H_8ON_2 = NH_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2$ (*S. 992*). *Darst.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln und Kühlung, von 11,6 g gepulvertem Diisonitrosoaceton (S. 505) in die Lösung von 135 g $SnCl_2$ in 180 ccm Salzsäure (D: 1,19) (KALISCHER, *B.* **28**, 1520). Je 20 g des nach 2 Tagen in der Kälte ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes werden in 250 ccm heissem Wasser und 15 ccm conc. Salzsäure gelöst und durch H_2S zerlegt. — $C_3H_8ON_2.2HCl + 1^1/_2H_2O$. Reducirt FEHLING'sche Lösung. HNO_2 erzeugt Dioxyaceton (S. 100). — $C_3H_8ON_2.2HCl + H_2O$. Glänzende, lange Prismen (aus Wasser) — $C_3H_8ON_2.2HCl.SnCl_2$. Derbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schäumt bei 203° (unter Schwärzung). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_3H_8ON_2.2C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

* **Triacetontrisulfon** $C_9H_{18}O_6S_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2C & -SO_2 & C(CH_3)_2 \\ \cdot & & \cdot \\ & SO_2.C(CH_3)_2.SO_2 & \end{matrix}$ (*S. 993*). {*B.* . . . . Entsteht aus dem Sulfon $C_6H_{12}S_3O_6$ . . . . (B., FR.)}, LOMNITZ, *B.* **27**, 1673.

* **Acetonäthylmercaptol** $C_7H_{16}S_2 = (CH_3)_2C(S.C_2H_5)_2$ (*S. 994*). *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf äthylunterschwefligsaure Salze (S. 121) in Gegenwart von Aceton (BAYER & Co., D.R.P. 46333; *Frdl.* **II**, 520).

* **Sulfonal, Diäthylsulfondimethylmethan** $C_7H_{16}O_4S_2 = (CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 994*). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLEWSKY, *Ph. Ch.* **27**, 593.

Nitrosoacetondiäthyldisulfon (Nitrososulfonal) $C_7H_{15}O_5NS_2 = NOCH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Nitrosoacetonäthylmercaptol (aus Isonitrosoaceton und Aethylmercaptan) wird in Chloroformlösung mit kalt gesättigter, überschüssiger Permanganatlösung und etwas Eisessig kräftig geschüttelt (POSNER, *B.* **32**, 1246). — Sechsseitige, wahrscheinlich rhombisch-hemimorphe Tafeln. Schmelzp.: 104—105° (corr.). Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, schwer in Wasser.

Methylisonitrosoacetontriäthyltrisulfon (Methoxylaminopropan-αββ-Triäthyltrisulfon) $C_{10}H_{23}O_7NS_3 = CH_3ONH.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Trithioäthylmethylisonitrosoaceton (das Reactionsproduct von Aethylmercaptan auf Isonitrosoacetonmethyläther) wird in Chloroformlösung mit kalt gesättigter, überschüssiger Permanganatlösung und etwas Eisessig kräftig geschüttelt (P.). — Farblose, anscheinend trikline Tafeln aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 72° (corr.).

Aethylisonitrosoacetontriäthyltrisulfon (Aethoxylaminopropan-αββ-Triäthyltrisulfon) $C_{11}H_{25}O_7NS_3 = C_2H_5ONH.CH(SO_2C_2H_5)C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Analog dem Methylisonitrosoacetontriäthylsulfon aus Isonitrosoacetonäthyläther (P.). — Krystalle aus Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 76° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht gespalten.

2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-Disulfid $C_6H_{12}S_2 = CH_2{<}{}^{CH_2.S}_{CH_2.S}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethylenmercaptan und Aceton mittels HCl-Gas (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1385). — Oel von aromatischem Geruch. Kp_{8-10}: 79—81°.

2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-Disulfon $C_6H_{12}O_4S_2 = CH_2{<}{}^{CH_2.SO_2}_{CH_2.SO_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-Disulfid mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1385). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 246°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Schwefelderivate der Acetonbasen.

Trimethylpiperidindiäthylmercaptol $C_{12}H_{25}NS_2 = (C_2H_5.S)_2C{<}{}^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2.C(CH_3)_2}{>}NH$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin (S. 498) und Aethylmercaptan in alkoholischer Salzsäure (PAULY, *B.* **31**, 3148). — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. — $C_{12}H_{25}NS_2.HCl + H_2O$. Längliche, rechteckige Täfelchen aus Wasser. Schmilzt wasserhaltig bei 100°, wasserfrei bei 161—163°.

Trimethylpiperidindiäthylsulfonal $C_{12}H_{25}O_4NS_2 = (C_2H_5.SO_2)_2C{<}{}^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2.C(CH_3)_2}{>}NH$. *B.* Durch Oxydation von Trimethylpiperidindiäthylmercaptol mit $KMnO_4$ in verdünnter

Schwefelsäure (PAULY, *B.* **31**, 3149). — Glänzende, federartige Kryställchen. Schmelzp.: 135°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Aceton, Benzol und heissem Alkohol. — Chlorhydrat. Rautenförmige Täfelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Platinsalz. Goldgelbe, würfelähnliche Kryställchen. Wasserhaltig.

Aethyltriacetoninsulfid $C_{11}H_{21}NS = C_2H_5.S.C<^{CH.C(CH_3)_2}_{CH_2.C(CH_3)_2}>NH$. *B.* Aus Triacetonamin (S. 499—500) und Aethylmercaptan in alkoholischer Salzsäure (PAULY, *B.* **31**, 3150). — Oel. Unlöslich in Wasser. — $C_{11}H_{21}NS.HCl$. Rhombische Kryställchen aus Alkohol und Aether. — Platinsalz. Gelbliche, feine Nädelchen.

Dichlorselenoaceton $C_6H_{10}O_2Cl_2Se = (CH_3.CO.CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus Aceton und $SeCl_4$ in ätherischer Lösung (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2826). — Weisse Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in Aether. Verändert sich leicht, greift die Schleimhäute heftig an.

2. *Ketone C_4H_8O (*S. 995—996*).

1) ****Methyläthylketon, Butanon*** $CH_3.CO.C_2H_5$ (*S. 995*). *B.* Das aus den Wollwaschwässern durch Eindampfen mit Kalk und trockene Destillation der Calciumsalze gewonnene rohe Acetonöl liefert eine bei 70—90° destillirende Hauptfraction (bis 80%), welche grösstentheils aus Methyläthylketon besteht (BUISINE, *C. r.* **128**, 561; vgl. indess DUCHEMIN, *Bl.* [3] **21**, 798). — *Technische Darstellung*: B., *C. r.* **126**, 351.

Kp: 78,6° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289). Gegenseitige Löslichkeit von Methyläthylketon und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 458. Molekulares Brechungsvermögen: 33,06 (EYKMAN, *R.* **12**, 171). Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 289. Ausdehnung $1 + 0{,}00118654\,t + 0{,}0_5337043\,t^2 - 0{,}0_8533645\,t^3$ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 283). Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: DUTOIT, ASTON, *C. r.* **125**, 240.

Liefert mit HNO_2-haltiger Salpetersäure Aethylnitrolsäure (S. 62) wenig Dinitroäthan u. s. w. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) entstehen Diacetyl (S. 530), Essigsäure, NH_3 und Dinitroäthan. Verhalten gegen Cyanessigester und NH_3: GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1897** I, 903, 928.

3,3-Dichlor-Butanon(2), Methyl-α-Dichloräthylketon $C_4H_6OCl_2 = CH_3.CO.CCl_2.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 3%iger HClO-Lösung in Dimethylacetylen (DESBOUT, *J. pr.* [2] **51**, 549). — Flüssig. Kp_{750}: 113—114°. Kp_{23}: 36—38°. D^0: 1,2217. D^{17}: 1,2025. Mit NH_3O entsteht Diacetyldioxim (Hptw. 1, 1033 u. Spl. dazu), bei längerem Kochen mit K_2CO_3-Lösung Methacrylsäure (S. 193).

1,3-Dichlorbutanon(2) (?) $C_4H_6OCl_2 = CH_2Cl.CO.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Methyläthylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 830; vgl. FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 555). — Flüssig. Kp: 165°. D^0: 1,096.

S. 995, Z. 13—11 v. u. sind zu streichen.

Dichlormethyl-α-Chloräthylketon(?) $C_4H_5OCl_3 = CHCl_2.CO.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Zersetzen von 1-Methyl-1,3,3,5,5-Pentachlorcyclohexantrion(2,4,6) (s. S. 542) mit Wasser (SCHNEIDER, *M.* **20**, 411). — Oel von stark reizendem Geruch. Kp_{25-26}: 72—74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol. Erstarrt noch nicht bei —20°.

***Isonitrosomethyläthylketon, Butanon(2)-Oxim(3)** $C_4H_7O_2N = CH_3.C(N.OH).CO.CH_3$ (*S. 995*). *B.* Aus Methyläthylketon, Amylnitrit und Salzsäure (KALISCHER, *B.* **28**, 1518).

Acetyldinitroäthan $C_4H_6O_5N_2 = CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_3$. *B.* Aus Isonitrosomethyläthylketon und N_2O_4 (PONZIO, *G.* **27** I, 279). — Schweres Oel.

*{**3-Aminomethyläthylketon,**} **3-Amino-Butanon(2)** $C_4H_9ON = CH_3.CO.CH(NH_2).CH_3$ (*S. 996*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 9 g Isonitrosomethyläthylketon in die Lösung von 50 g $SnCl_2$ in 70 ccm rauchende Salzsäure (D: 1,19) (KÜNNE, *B.* **28**, 2036; vgl. {GUTKNECHT, *B.* **12**, 2291}). Man erwärmt die mit 25 g Zinn versetzte Lösung 15 Minuten lang auf 100°, verdünnt mit 1 L. heissem Wasser und verdampft die entzinnte Lösung erst bis auf 200 ccm und dann im Vacuum zur Trockne. — Mit CNSK entsteht Dimethylimidazolylmercaptan (Hptw. Bd. IV, S. 525), mit KCNO Dimethylimidazolon (Hptw. Bd. IV, S. 525), mit KOH + und $HgCl_2$ Tetramethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 827). Mit Phenylhydrazin + Natriumacetat entsteht Biacetylosazon (Hptw. Bd. IV, S. 780). — $C_4H_9ON.HCl$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol + absolutem Aether). Schmelzp.: 111° unter Braunfärbung. Sehr zerfliesslich. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_4H_9ON.$

$HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192° (unter Aufblähen) (K.).

* **Diäthylsulfonmethyläthylmethan, Trional** $C_8H_{18}O_4S_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(SO_2C_2H_5)_2$ (*S. 996*). *B.* {. . . . (FROMM, ...} vgl. BAYER & Co., D.R.P. 49 073; *Frdl.* **II**, 521).

Methyl-α-Chloräthylketondiäthylsulfon $C_8H_{17}O_4ClS_2 = CH_3.CHCl.C(SO_2C_2H_5)_2CH_3$. *B.* Methylchloräthylketonmercaptol (aus Methylchloräthylketon und Aethylmercaptan) wird mit kalter Kaliumpermanganatlösung oxydirt (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2755). — Nadeln aus Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 70—71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, heissem Wasser und Aether.

Trimethyldiäthyltrimethylentrisulfon $C_{10}H_{20}O_6S_3 =$
$C_2H_5.C(CH_3)\ SO_2\ C(CH_3).C_2H_5$ / $SO_2.CH(CH_3).SO_2$. *B.* Siehe Trimethyltriäthyltrimethylentrisulfon (s. u.) (LOMNITZ, *B.* **27**, 1674). Findet sich in der alkalischen Mutterlauge von der Darstellung dieses Körpers. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 239—240°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in Natronlauge.

Bromderivat $C_{10}H_{19}O_6BrS_3$. *B.* Durch Bromirung von Trimethyldiäthyltrimethylentrisulfon (LOMNITZ, *B.* **27**, 1674). — Nädelchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 221° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Trimethyltriäthyltrimethylentrisulfon $C_{12}H_{24}O_6S_3 =$ $C_2H_5.C(CH_3).SO_2.C(CH_3).C_2H_5$ / $SO_2.C(CH_3,C_2H_5).SO_2$.
B. Entsteht neben Trimethyldiäthyltrimethylentrisulfon (s. o.) bei längerem Kochen von Trimethyltrimethylentrisulfon mit C_2H_5J und Natronlauge (LOMNITZ, *B.* **27**, 1673). — Feine, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 269°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Natronlauge.

S. 996, Z. 28 v. u. die Worte: „Limpricht, A. ***90****, 111" sind zu streichen.*

3. * Ketone $C_5H_{10}O$ (*S. 996—998*).

1) * ***Methylpropylketon, Pentanon(2)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 996*). *V.* Im Acetonöl aus holzessigsaurem Kalk (BUISINE, *C. r.* **128**, 885). — Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Ausdehnung $1 + 0{,}00113087\,t + 0{,}0_5 21255\,t^2 + 0{,}0_9 98644\,t^3$ (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 284). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: DUTOIT, ASTON, *C. r.* **125**, 240. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) entstehen Pentandion(2,3) (S. 530) und Dinitropropan. Natrium, einwirkend auf eine verdünnte Lösung von Methylpropylketon in Aether, bildet unter heftiger Entwickelung von Wasserstoff eine weisse, wenig luftbeständige **Natriumverbindung** $C_3H_7.C(ONa):CH_2$, welche durch Wasser sofort zersetzt wird (FREER, LACHMANN, *Am.* **19**, 879). Methylpropylketon vereinigt sich mit Benzaldehyd zu einem Gemisch öliger Benzalverbindungen und einem aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp.: 197° krystallisirenden Körper (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2267).

4-Chlor-Pentanon(2) $C_5H_9OCl = CH_3.CHCl.CH_2.CO.CH_3$. *Darst.* Man sättigt unter zeitweiligem Kühlen ein Gemisch aus Acetylchlorid und wenig $ZnCl_2$ mit Propylen und giesst dann in Eiswasser (KONDAKOW, *Ж.* **26**, 15). — Oel. Kp: 159—160°.

3,3-Dichlor-Pentanon(2), Methyl-α-Dichlorpropylketon $C_5H_8OCl_2 = CH_3.CH_2.CCl_2.CO.CH_3$. *B.* Entsteht neben α-Dichlorbutyraldehyd (S. 480) aus Methyläthylacetylen und 2 Mol.-Gew. HClO-Lösung von 3% (FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 534). — Flüssig. Kp_{756}: 138°. Kp_{20}: 55—58°. D^0: 1,19519. $D^{22,5}$: 1,17112. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. NH_3O erzeugt Methyläthylglyoxim (S. 493). Beim Erwärmen mit K_2CO_3-Lösung entstehen Durochinon (Hptw. Bd. III, S. 369), Angelicasäure (S. 194) und α-Aethylacrylsäure (S. 196) (vgl. hierzu SSEMENOW, *Ж.* **30**, 1009; *C.* **1899** I, 738).

* **5-Brom-Pentanon(2), Methyl-γ-Brompropylketon** $C_5H_9OBr = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.Br$ (*S. 997*). Kp_{60-64}: 105—107° (HIELSCHER, *B.* **31**, 277). Wird von alkoholischem Ammoniak in α-Methylpyrrolin (Spl. zu Bd. IV, S. 48), von Methylamin in N-α-Dimethylpyrrolin umgewandelt.

5-Jod-Pentanon(2) $C_5H_9OJ = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus Acetylpropylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$ (Hptw. Bd. I, S. 268) und rauchender Jodwasserstoffsäure (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 192). — Flüssig. Kp_{25}: 109—110°. D^0: 1,391.

* **Isonitrosomethylpropylketon, Pentanon(2)-Oxim(3)** $C_5H_9O_2N = CH_3.CO.C(:N.OH).CH_2.CH_3$ (*S. 997*). **a- und *b-Derivat sind identisch* (KALISCHER, *B.* **28**, 1515). Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] **15**, 47. Liefert bei der Reduction mit salzsaurem $SnCl_2$ 3-Aminopentanon(2) (s. Spl. zu Bd. I, S. 1231).

Amylketonpseudonitrol $C_5H_8O_4N_2 = CH_3.CO.C(N_2O_3).CH_2.CH_3$. *B.* Aus Isonitrosomethylpropylketon (S. 508) in Aether durch N_2O_4 bei — 18° (PONZIO, *J. pr.* [2] **59**, 493). — Weisse Prismen mit bläulichem Schimmer. Schmilzt bei 64° zu blauer Flüssigkeit. Zersetzt sich bei 65°. In Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, in Chloroform löslich mit blauer Farbe. Zerfällt in einigen Tagen; beim Erhitzen zersetzt es sich zu Acetylpropionyl (S. 530) und Acetyldinitropropan (in Form seiner Spaltungsproducte nachgewiesen). Letzteres entsteht auch durch Einwirkung von N_2O_4. Kalilauge von 10% spaltet zu Essigsäure und Propylnitrolsäure (S. 64).

2-Methyl-2-Propyltetramethylen-1,3-Disulfon $C_8H_{16}O_4S_2 = CH_2<^{CH_2.SO_2}_{CH_2.SO_2}>C<^{CH_3}_{C_3H_7}$. *B.* Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Methylpropylketon mittels HCl-Gas entstehenden öligen Mercaptols mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1385). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 202—204°.

2) ****Diäthylketon, Pentanon(3)*** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$ (*S. 997*). *B.* Durch Spaltung des Diäthylphtalids (Hptw. Bd. II, S. 1593 u. Spl. dazu) mit NaOH (GUCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 296). — Kp: 101,08° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289). Gegenseitige Löslichkeit von Diäthylketon und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 459. Molekulares Brechungsvermögen: 40,40 (EYKMAN, *R.* **12**, 172; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140). Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 285. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektromagnetische Drehung 5,434 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785). Liefert mit HNO_3 Acetylpropionyl (S. 530) und Dinitroäthan. Einwirkung von „CARO's Reagens": BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 125.

S. 997, Z. 30 v. o. statt: „Acetylchlorid" lies: „Propionylchlorid".

***2-Chlor-Pentanon(3), α-Chlordiäthylketon** $C_5H_9OCl = C_2H_5.CO.CHCl.CH_3$. (*S. 997*). *B.* Beim Kochen von Methyläthylchlorisoxazolon (S. 185) mit Salzsäure (HANRIOT, REYNAUD, *Bl.* [3] **21**, 14). — Kp: 135°.

***Isonitrosodiäthylketon, Pentanon(3)-Oxim(2)** $C_5H_9O_2N = CH_3.C(:N.OH).CO.CH_2.CH_3$ (*S. 997*). Schmelzp.: 69—72° (JAENICKE, *B.* **32**, 1095 Anm.).

Propionyldinitroäthan $C_5H_8O_5N_2 = CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Isonitrosodiäthylketon (s. o.) und N_2O_4 in Aether (PONZIO, *G.* **27** I, 273). — Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 43—44°. Flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur. Besitzt campherartigen Geruch. Wird durch Wasser in Dinitroäthan und Propionsäure zersetzt.

***Diäthylsulfondiäthylmethan (Tetronal)** $C_9H_{20}O_4S_2 = (C_2H_5SO_2)_2C(C_2H_5)_2$ (*S. 997*). *B.* {. . . (BAUMANN, KAST, . . .)}, vgl. D.R.P. 49366, *Frdl.* **II**, 523.

3) ****Methylisopropylketon, Methylbutanon*** $C_5H_{10}O = CH_3.CO.CH(CH_3)_2$ (*S. 998*). *V.* Im Acetonöl aus holzessigsaurem Kalk (BUISINE, *C. r.* **128**, 885). — {*B.* Beim Kochen von Dimethylacetessigsäureäthylester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 332)} oder besser (6 Tage lang) mit $^1/_4$ des Gewichtes an verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure, 3 Thle. Wasser) (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1336). Entsteht neben Isovaleraldehyd bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 135° von 1 Thl. 2,3-Dibrom-2-Methylbutan mit 1 Thl. PbO und 10 Thln. Wasser (MICHAELENKO, *Ж.* **27**, 57; IPATJEW, *Ж.* **27**, 359). — Kp: 92,40°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586.

4,4,4-Trichlor-2-Methylbutanon(3), Trichlormethyl-Isopropylketon $C_5H_7O_2Cl_3 = (CH_3)_2CH.CO.CCl_3$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Carbinols (S. 80) mit Chromsäuremischung (JOCICZ, *Ж.* **29**, 109; *C.* **1897** I, 1014). — Schmelzp.: + 5°. Kp_{765}: 164,5°—165°. Wird durch 30% Kalilauge in Isobuttersäure und $CHCl_3$ gespalten.

4. *Ketone $C_6H_{12}O$ (*S. 998—1000*).

1) ****Methylbutylketon, Hexanon(2)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 998*). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrohexan mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 479). — Kp: 127,37°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] **15**, 46; *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entstehen: Isonitroso-Methylbutylketon (S. 510), Hexandion(2,3) (S. 532) und Dinitrobutan.

3,3-Dichlor-Hexanon(2) $C_6H_{10}OCl_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CCl_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Methylpropylacetylen und HClO (FAWORSKY, *J. pr.* [2] **51**, 544) — Kp_{765}: 162—164°. Kp_{15}: 55°. D^0: 1,14695. D^{21}: 1,12631. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. NH_3O erzeugt Methylpropylglyoxim (S. 493). Beim Erwärmen mit wässeriger

K_2CO_3-Lösung entstehen anscheinend Diäthyldimethylchinon, α-Propylacrylsäure und α-Methyl-β-Aethylacrylsäure.

* **6-Brom-Hexanon(2)** $C_6H_{11}OBr = CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_2Br$ (*S. 998*). *Darst.* Man erwärmt 1 Vol. Hexanolon(1,5) (S. 93) $^1/_2$ Stunde lang mit 3 Vol. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 65°, giesst nach dem Erkalten in das 5,5-fache Volumen kaltes Wasser und schüttelt drei Mal mit Aether aus (Lipp, *A.* **289**, 195). — Kp_{720}: 214—215° (i. D.). D^0: 1,3496 (L.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser rasch in HBr und Hexanol(1)-on(5). Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Tetrahydropicolin (Hptw. Bd. IV, S. 49). Anilin erzeugt in Kälte Phenylaminohexanon.

* **Isonitrosomethylbutylketon, Hexanon(2)-Oxim(3)** $C_6H_{11}O_2N = CH_3.CO.C(:NOH).CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 998*). *B.* Entsteht neben anderen Producten beim Erwärmen von Hexanon(2) mit verdünnter Salpetersäure (D: 1,38) (Fileti, Ponzio, *G.* **25** I, 240). — Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl entsteht 3-Aminohexanon(2) (s. Spl. zu Bd. I, S. 1231).

* **Dimethylacetobutylamin** (*S. 998*) *ist hier zu streichen*, s. Spl. zu Bd. I, S. 1231.

2) * ***Aethylpropylketon, Hexanon(3)*** $C_2H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 999*). Liefert mit HNO_2 die isomeren Isonitrosoketone: $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_3$ und $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).CH_2.CH_3$ (Ponzio, de Gaspari, *G.* **28** II, 271). Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Hexandion(2,3), Hexandion(3,4) (S. 533), Dinitroäthan, Dinitropropan (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] **55**, 196).

4) * ***Aethylisopropylketon, 2-Methyl-Pentanon(3)*** $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$ (*S. 999*) *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von $(CH_3)_2CBr.CHBr.C_2H_5$ mit Wasser + PbO auf 145° (Ipatjew, *Ж.* **27**, 369). — Bei der Oxydation mit HNO_3 entstehen 2-Methylpentandion(3,4) (S. 532), Dinitroäthan und Isobutyryldinitroäthan (s. u.) (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] **55**, 199).

Isonitrosoäthylisopropylketon, 2-Methyl-Pentanon(3)-Oxim(4) $C_6H_{11}O_2N = CH_3.C(NOH).CO.CH(CH_3)_2$. Glänzende Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 93—94°. Löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Petroleumäther. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Ponzio, *G.* **27** I, 274).

Isobutyryldinitroäthan $C_6H_{10}O_5N_2 = CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Aethylisopropylketon mit HNO_3 (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] **55**, 198). Aus Isonitrosoäthylisopropylketon und N_2O_4 (Ponzio, *G.* **27** I, 275). — Campherartig riechende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 58°.

5) * ***Methylisobutylketon, 2-Methyl-Pentanon(4), Isopropylaceton*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 999*).

β-Nitrosoisopropylaceton, 2-Nitroso-2-Methyl-Pentanon(4) $C_6H_{11}O_2N = CH_3.CO.CH_2.C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetonhydroxylamin (Spl. zu Bd. I, 1032) mit HgO in $CHCl_3$ (Harries, Jablonski, *B.* **31**, 549, 1379). — Dicke Prismen aus Petroleumäther, die bei 75—76° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen; sehr leicht flüchtig; riecht stechend; zeigt die Liebermann'sche Reaction.

6) * ***Methylpseudobutylketon, Dimethylbutanon, Pinakolin*** $CH_3.CO.C(CH_3)_3$ (*S. 999*). Zur Constitution vgl. auch: Pomeranz, *M.* **18**, 575; Vorländer, Kalkow, *B.* **30**, 2268. — *B.* Entsteht aus Pinakon (S. 91) beim 12-stdg. Erhitzen desselben mit der zehnfachen Menge Wasser und dem halben Gewicht Oxalsäure oder beim 3—4-stdg. Kochen mit ca. 50%igen Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure (Vorländer, *B.* **30**, 2266). Aus wasserfreiem Pinakon und Vitriolöl bei 0° (Scholl, Born, *B.* **28**, 1364). Aus 2,2-Dimethyl-3-Nitrobutan (S. 66) durch Behandlung mit einer Lösung von Zinnchlorid in überschüssiger Salzsäure (Markownikow, *B.* **32**, 1446). *Entsteht nicht bei der trockenen Destillation von Calciumisobutyrat* (vgl. *M.* **16**, 905). — Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308. Völlig pinakonfreies Pinakolin giebt mit HBr keine Fällung (Vorländer, Kalkow, *B.* **30**, 2269 Anm.).

5. * Ketone $C_7H_{14}O$ (*S. 1000—1001*).

1) * ***Normalamylmethylketon, Heptanon(2)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1000*). *V.* Im Nelkenöl (Schimmel & Co., *Bericht April* **1897**, 50). — *B.* Beim Behandeln von 2-Nitroheptan mit Sn und HCl (Konowalow, *Ж.* **25**, 487). Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Heptin(1) oder Heptin(2) mit 5 Thln. Wasser auf 325° (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 228). — Kp: 151—152°. Besitzt durchdringenden Fruchtgeruch.

2) * ***Dipropylketon, Heptanon(4)*** $(C_3H_7)_2CO$ (*S. 1000*). Kp: 143,52° (Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289). $D^{15,1}_4$: 0,8205. Molekulares Brechungsvermögen: 55,50 (Eykman, *R.* **12**, 172; Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 140). $D^{14,8}$: 0,8210. D^{90}: 0,7804 (Perkin, *Soc.* **69**, 1236).

Specifische Wärme, Verdampfungswärme: L., *Bl.* [3] **15**, 46; *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,47 bei 14,8° (P.). Salpetersäure oxydirt zu Heptandion(3,4) (S. 533) und Dinitropropan. Giebt mit Benzaldehyd ein Gemenge von Benzaldipropylketon und Diäthyldiphenyltetrahydro-γ-Pyron (Spl. zu Bd. III, S. 737); die Reaction verläuft viel langsamer als die analoge Reaction beim Diäthylketon (Vorländer, *B.* **30**, 2262).

3) ***3-Methyl-Hexanon(2)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 1000*).

6-Brom-3-Methyl-Hexanon(2), γ-Acetoamylbromid $C_7H_{13}OBr = CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.Br$. *B.* Durch Einwirkung von HBr auf den entsprechenden Acetoamylalkohol (S. 94) (A. Sachs, *B.* **32**, 62). — Schwere Flüssigkeit. Kp_{20}: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Liefert mit alkoholischem Ammoniak αβ-Dimethyltetrahydropyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 51).

4) ****Aethylisobutylketon, 2-Methyl-Hexanon(4)*** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1000*). Mit HNO_3 entstehen 2-Methylhexandion(4,5) (S. 533), Isovaleryldinitroäthan (s. u.) und Dinitroäthan (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] **55**, 199).

Isonitrosoäthylisobutylketon, 2-Methyl-Hexanon(4)-Oxim(5) $C_7H_{13}O_2N = CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Aethylisobutylketon und Amylnitrit (Ponzio, *G.* **27** I, 276). — Platte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 64—65°. Wird durch N_2O_4 in Isovaleryldinitroäthan (s. u.) verwandelt.

Isovaleryldinitroäthan $C_7H_{12}O_5N_2 = CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Aethylisobutylketon mit HNO_3 (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] **55**, 201). Aus Isonitrosoäthylisobutylketon und N_2O_4 (Ponzio, *G.* **27** I, 278). — Campherartig riechende Blätter aus Petroleumäther. Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn. Zerfällt durch Alkali in Dinitroäthan und Isovaleriansäure.

10) ****Diisopropylketon, 2,4-Dimethyl-Pentanon(3)*** $[(CH_3)_2CH]_2CO$ (*S. 1001*). *B.* Entsteht neben 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Säure bei der Oxydation von 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3) mit $KMnO_4$ (Franke, *M.* **17**, 92). Bei der Oxydation von 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Säure mit 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (Fr.). — Wird von Chromsäure zu CO_2, Aceton und Isobuttersäure oxydirt.

12) ****Methylisopropylaceton, 2,3-Dimethyl-Pentanon(4)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH_3)_2$ (*S. 1001*).

2-Chlor-2,3-Dimethyl-Pentanon(4) $C_7H_{13}OCl = CH_3.CO.CH(CH_3).CCl(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. käuflichem Fuselölamylen und sehr wenig $ZnCl_2$ unter Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid (Kondakow, *Ж.* **26**, 6). Man giesst in Eiswasser, neutralisirt mit Soda und fractionirt die Oelschicht im Vacuum. — Oel. Kp_{31}: 75—78°. Das erhaltene Product ist ein Gemenge aus Dimethylchlorpentanon und 3-Methyl-3-Chlorhexanon(5). Bei der Destillation an der Luft wird HCl abgespalten. Kalilauge spaltet in HCl, 2,3-Dimethylpenten(2)-on(4) (S. 517) und wenig 3-Methylhexen(3)-on(5) (S. 517). Das Phenylhydrazon liefert bei 140° 1-Phenyl-3,4,5,5-Tetramethylpyrazolin.

2,3-Dibrom-2,3-Dimethyl-Pentanon(4) $C_7H_{12}O_2Br_2 = CH_3.CO.CBr(CH_3).CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 2,3-Dimethylpenten(2)-on(4), gelöst in CCl_4, und Brom (Kondakow, *Ж.* **26**, 9).

15) ***Heptanon(3), Aethyl-n-Butylketon*** $CH_3.CH_2.CO.C_4H_9$. *B.* Entsteht neben Heptanon(2) bei 3-stdg. Erhitzen von Heptin(2) mit 5 Thln. Wasser auf 325° (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 235). Aus Zinkäthyl und norm. Valerylchlorid (Ponzio, de Gaspari, *G.* **28** II, 272). — $Kp_{742,9}$: 147—148°. Liefert mit HNO_2 die isomeren Isonitrosoketone: $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ und $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).CH_2.CH_2.CH_3$. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Acetylvaleryl und Propionylbutyryl (als Dioxime isolirt) neben Dinitrobutan und Dinitroäthan (Fileti, Ponzio, *G.* **28** II, 263). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

4,4-Dichlorheptanon(3) $C_7H_{12}OCl_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CCl_2.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylpropylacetylen und HClO (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 558). — Flüssig. Kp: 174—178°. D^0: 1,1176. D^{21}: 1,0953. Mit NH_3O entsteht Propionylbutyryldioxim (Spl. zu Bd. I, 1033). Bei längerem Kochen mit K_2CO_3-Lösung entsteht αβ-Diäthylacrylsäure bezw. α-Propyl-β-Methylacrylsäure (s. S. 199, Nr. 13).

6. *Ketone $C_8H_{16}O$ (*S. 1002*).

1) ***Methylhexylketon, Oktanon(2)*** $CH_3.CO.C_6H_{13}$ (*S. 1002*). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 325° von 1 Thl. Oktin(1) oder Oktin(2) mit 20 Thln. Wasser (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 230). — Schmelzp.: — 16° (Kramers, *R.* **16**, 119 Anm.). Kp: 172,92° (Louguinine,

A. ch. [7] **13**, 289). $D^{16,3}_4$: 0.8201. $D^{81,2}_4$: 0,7665. Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 171; **14**, 187. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: Louguinine. Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) entstehen Dinitrohexan, Capronsäure und Oktandion(2,3) (s. S. 534).

Pentachlormethylhexylketon $C_8H_{11}OCl_5 = CCl_3.CO.CCl_2.C_5H_{11}$ (?). *B.* Aus Methylhexylcarbinol durch Einwirkung von Chlor, zuletzt unter Erwärmung (Brochet, *Bl.* [3] **13**, 120; *A. ch.* [7] **10**, 141). — Farbloses Oel, bei —21° flüssig. Kp_{15}: 174°. D^{15}_4: 1,401. n_D bei 21°: 1,506. Giebt die Isonitrilreaction, reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, Kaliumpermanganat und Fehling'sche Lösung, färbt nicht Fuchsinbisulfit.

* **Isonitrosohexylmethylketon** (*S. 1002*), **Oktanon(2)-Oxim(3)** $C_8H_{15}O_2N = CH_3.CO.C(:N.OH).C_5H_{11}$ (*nicht* $C_6H_{13}.CO.CH:N.OH$). *B.* Aus norm. Amylacetessigester durch folgeweise Verseifung mit KOH und Behandlung mit salpetriger Säure (Ponzio, Prandi, *G.* **28** II, 280; vgl. Holleman, *R.* **10**, 214). — Schmelzp.: 55—56°. — *Darst.* Man versetzt 50 g Methylhexylketon mit 5—6 ccm conc. Salzsäure und giebt unter Kühlung 44 g Amylnitrit allmählich hinzu (Behr, Bregowski, *B.* **30**, 1515).

2) * ***Aethylamylketon, Oktanon(3)*** $C_2H_5.CO.C_5H_{11}$ (*S. 1002*). *B.* Entsteht neben Oktanon(2) bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Oktin(2) mit 3 Thln. Wasser auf 350° (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 239). Aus Zinkäthyl und Caproylchlorid (Ponzio, de Gaspari, *G.* **28** II, 273). — $Kp_{737,8}$: 169—170°. Liefert mit HNO_2 die isomeren Isonitrosoketone: $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$ und $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_3.CH_3$. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Oktandion(2,3), Oktandion(3,4) (S. 534), Dinitropentan und Dinitroäthan (Fileti, Ponzio, *G.* **28** II, 265).

4) * ***Isoamylaceton, 2-Methyl-Heptanon(6), Methylisohexylketon*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1002*). *B.* Beim Verseifen von Isoamylacetessigsäureester, durch Kali (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 134). Durch Verseifung von α-Isoamyl-β-Oxy-β-Cyanbuttersäureester mit Salzsäure neben anderen Producten (Auden, Perkin, Rose, *Soc.* **75**, 913). — Flüssig. Kp_{727}: 167—168°. D^{19}: 0,8174. D^{57}: 0,7893. $[\alpha]_D$: 5,06° bei 20°.

2-Chlor-2-Methyl-Heptanon(6) $C_8H_{15}OCl = CH_3.CO.(CH_2)_3.CCl(CH_3)_2$. *B.* Bei Einwirkung von HCl auf Methylheptenon und Trimethyldehydrohexon (Verley, *Bl.* [3] **17**, 178). — Fruchtartig riechendes Oel. Kp_{30}: 112—113° (nicht ganz unzersetzt). Wird von Wasser und Alkalien in HCl und 2-Methylhepten(2)-on(6) zerlegt.

2-Brom-2-Methyl-Heptanon(6) $C_8H_{15}OBr = CH_3.CO.(CH_2)_3.CBr(CH_3)_2$. Himbeerartig riechendes Oel (Verley, *Bl.* [3] **17**, 179).

Isoamylisonitrosoaceton, 2-Methyl-Heptanon(6)-Oxim(5) $C_8H_{15}O_2N = CH_3.CO.C(:N.OH).(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylacetessigester durch Einwirkung von salpetriger Säure (Behr, Bregowski, *B.* **30**, 1518). — Gelbes Oel, das in der Kältemischung zu einer gelblichen Masse erstarrt; zersetzt sich beim Erhitzen.

5) * ***Aethylamylpinakolin, 3,3-Dimethyl-Hexanon(4)*** $C_2H_5.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ (*S. 1002*). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure (vgl. Herschmann, *M.* **14**, 238).

9) * ***Ketone*** $C_8H_{16}O$ (*S. 1002*). *Dieser Absatz ist hier zu streichen; vgl. dagegen Tetramethyltetramethylenoxyd S. 115.*

11) ***Aethylisoamylketon, 2-Methyl-Heptanon(5)*** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylessigsäurechlorid und Zinkäthyl (Ponzio, de Gaspari, *G.* **28** II, 275). — $Kp_{734,2}$: 163—163,5°. Liefert mit HNO_2 Isonitrosoäthylisoamylketon (s. u.), mit HNO_3 Acetylisocaproyl (S. 534) und Dinitroäthan (Fileti, Ponzio, *G.* **28** II, 266).

Isonitrosoäthylisoamylketon, 2-Methyl-Heptanon(5)-Oxim(6) $C_8H_{15}O_2N = CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Aethylisoamylketon, Amylnitrit und HCl. — Flüssig (Ponzio, de Gaspari, *G.* **28** II, 275).

7. * Ketone $C_9H_{18}O$ (*S. 1003*).

3) * ***Valeron, Diisopropylaceton, 2,6-Dimethyl-Heptanon(4)*** $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2CO$ (*S. 1003*).

Tertiäres Dinitrosodiisopropylaceton, 2,6-Dinitroso-2,6-Dimethyl-Heptanon(4) $C_9H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C(NO).CH_2.CO.CH_2.C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Triacetondihydroxylamin (Spl. zu Bd. I, 1033) mit HgO in $CHCl_3$-Lösung (Harries, Jablonski, *B.* **31**, 550, 1379). — Undeutlich ausgebildete Knöpfchen aus Benzol oder Toluol, die bei 132—133° mit tief blauer Farbe schmelzen. Schwer löslich in Petroleumäther; zeigt die Liebermann'sche Reaction.

9) ***Aethylisohexylketon, 2-Methyl-Oktanon(6)*** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylessigsäurechlorid und Zinkäthyl (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **28** II, 277). — $Kp_{740,34}$: 185°. Liefert mit Amylnitrit und HCl Isonitrosoäthylisohexylketon (s. u.) (P., G.), mit HNO_3 Acetyl-Isoamylacetyl (S. 534) und Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 267).

Isonitrosoäthylisohexylketon, 2-Methyl-Oktanon(6)-Oxim(7) $C_9H_{17}O_2N = CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Aethylisohexylketon durch HNO_2 (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **28** II, 277). — Flüssig.

9. * Ketone $C_{11}H_{22}O$ (*S. 1004*).

1) * ***Methylnonylketon, Undekanon(2)*** $CH_3.CO.C_9H_{19}$ (*S. 1004*). Kp_{766}: 230,65° (corr.). Kp_{24}: 122—123° (corr.) (CARETTE, *C.* **1899** II, 822). — Kochende Salpetersäure (D: 1,2) erzeugt Nonansäure, Essigsäure, Dinitrononan und Undekandion(2,3) (S. 534) (FILETI, PONZIO, *G.* **24** II, 291).

4) * ***Tetraäthylaceton, 3,5-Diäthylheptanon(4)*** $[(C_2H_5)_2CH]_2CO$ (*S. 1004*). *B.* Entsteht beim Kochen von Dibromtetraäthylphloroglucin (Hptw. Bd. II, S. 1016) mit verdünnter Natronlauge (HERZIG, ZEISEL, *M.* **14**, 378).

13. * Ketone $C_{15}H_{30}O$ (*S. 1005*).

2) * ***Diheptylketon, Caprylon, Pentadekanon(8)*** $(C_7H_{15})_2CO$ (*S. 1005*). *B.* Beim Erhitzen von 15 g Caprylsäure (S. 157) mit 8,5 g P_2O_5 auf 210° (KIPPING, *Soc.* **63**, 453).

15. * Ketone $C_{17}H_{34}O$ (*S. 1005*).

3) ***Nonylon, Heptadekanon(9)*** $(C_8H_{17})_2CO$. *B.* Aus 15 g Nonansäure und 8 g P_2O_5 bei 210° (KIPPING, *Soc.* **63**, 456). — Grosse, glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 50,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

16. * Ketone $C_{18}H_{36}O$ (*S. 1005*).

2) ***Oktadekanon(3), Aethylpentadekylketon*** $C_2H_5.CO.(CH_2)_{14}.CH_3$. *B.* Aus Zinkäthyl und Palmitinsäurechlorid (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 765; PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 471). — Perlmutterglänzende Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 53°. Kp_{11}: 197,5°. Sehr leicht löslich in Aether und Ligroïn.

Isonitrosoäthylpentadekylketon, Oktadekanon(3)-Oxim(2) $C_{18}H_{35}O_2N = CH_3.C(NOH).CO.(CH_2)_{14}.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von 20 g HNO_3 auf 5 g Aethylpentadekylketon (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 472). Beim allmählichen Zufügen von 2,5 g Isoamylnitrit zu einer Lösung von 5 g des Ketons in ca. 50 ccm Aether in Gegenwart von 1 ccm rauchender Salzsäure (P., G.). — Aus Petroleumäther feine Nadeln. Schmelzp.: 79—80°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzin; in Alkalien nur in der Wärme löslich. Mit N_2O_4 liefert es Dinitroäthan.

17. * Ketone $C_{19}H_{38}O$ (*S. 1005*).

4) ***Enneadekanon(4)*** $C_3H_7.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Zinkpropyl und Palmitinsäurechlorid (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 766). — Schmelzp.: 50,5°. Kp_{11}: 211° (nicht unzersetzt). Schwer löslich in Alkohol.

18. * Ketone $C_{20}H_{40}O$ (*S. 1005*).

2) ***Eikosanon(3), Aethylheptadekylketon*** $CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_{16}.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. $Zn(C_2H_5)_2$ auf 2 Mol.-Gew. Stearinsäurechlorid (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 474). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in den anderen organischen Solventien.

Isonitrosoäthylheptadekylketon, Eikosanon(3)-Oxim(2) $C_{20}H_{39}O_2N = CH_3.C(NOH).CO.(CH_2)_{16}.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von HNO_3 oder durch Einwirkung von HCl und Isoamylnitrit auf Aethylheptadekylketon (P., G.). — Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 80—81°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzin. N_2O_4 spaltet Dinitroäthan ab.

19. * Keton $C_{22}H_{44}O = C_6H_{13}.CO.C_{15}H_{31}$ (*S. 1006*). *B.* Entsteht in kleiner Menge neben $(C_6H_{13})_2CO$ und $(C_{15}H_{31})_2CO$ durch Erhitzen eines Gemisches von Oenanthsäure und Palmitinsäure mit P_2O_5 (KIPPING, *Soc.* **63**, 462). — Tafeln. Schmelzp.: 56—57°.

22. * **Myriston, Heptakosanon(14)** $C_{27}H_{54}O = (C_{13}H_{27})_2CO$ (*S. 1006*). *B.* Aus 15 g Myristinsäure und 8 g P_2O_5 bei 200° (KIPPING, *Soc.* **63**, 458).

S. 1006, Z. 15 v. o. statt: „B. 15, 1723" lies: „B. 15, 1713".

24. * **Palmiton, Hentriakontanon(16)** $C_{31}H_{62}O = (C_{15}H_{31})_2CO$ (*S. 1006*). Einwirkung von Salpetersäure: FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 194.

*S. 1006, Z. 27 v. o. statt: „A. **166**, 267" lies: „A. **186**, 267".*

B. * Ketone $C_nH_{n-2}O$ (*S. 1006—1011*).

Gesättigte Cycloketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen bei der Destillation der Calciumsalze der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, z. B.: $C_5H_{10}(CO_2)_2Ca = CaCO_3 + CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>CO$. (Vgl. WISLICENUS, *A.* **275**, 309.) Diese Ketone sind flüssig. Sie bilden mit $NaHSO_3$ schwer lösliche Additionsproducte. Von verdünnter Salpetersäure werden sie zu zweibasischen Säuren oxydirt: $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>CO + O_3 = CO_2H.[CH_2]_6.CO_2H$.

Ueber Reduction der *αβ-ungesättigten Ketone* siehe: HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 295. *αβ*-ungesättigte Ketone verbinden sich mit Hydroxylamin zu *β*-Oxaminoketonen: $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 + NH_2.OH = (CH_3)_2C[NH.OH].CH_2.CO.CH_3$ (HA., *B.* **32**, 1317).

I. * Ketone C_5H_8O (*S. 1007*).

1) * ***Aethylidenaceton, Penten(2)-on(4)*** $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$ (*S. 1007*). *B.* Aus Pentanol(2)-on(4) (S. 93) beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf etwa 250°, beim mehrtägigen Kochen für sich oder rascher mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler (CLAISEN, *A.* **306**, 326). — Löslich in Wasser.

Trichloräthylidenaceton, 1,1,1-Trichlorpenten(2)-on(4) $C_5H_5OCl_3 = CCl_3.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Entsteht neben Chloralaceton (S. 496) beim Erhitzen auf 150° von Aceton mit Chloral (J. WISLICENUS, KIRCHEISEN, *B.* **26**, 909). — *Darst.* Chloralaceton wird in (9 Thln.) conc. Schwefelsäure gelöst und 12 Stunden stehen gelassen; beim Eingiessen in Eiswasser scheidet sich Trichloräthylidenaceton aus (Ausbeute 75—80%) (SALKIND, *Ж.* **30**, 906; *C.* **1899** I, 596). — Schmelzp.: 25—26°. Kp_{20}: 93—94°. Kp_{120}: 136—140° (W., K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther, $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Wasser.

1,1,3,5,5,5-Hexachlor-Penten(2)-on(4) $C_5H_2OCl_6 = CHCl_2.CH:CCl.CO.CCl_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Trichloracetyltrichlorcrotonsäure (S. 256) in 2 Thln. Eisessig mit 20 Thln. Wasser und leitet einen Dampfstrom in die Lösung ein (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 505): $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H = CO_2 + CCl_3.CO.CCl:CH.CHCl_2$. — Stark lichtbrechendes Oel. Kp_{18-20}: 122—124°. Riecht campherartig. Natronlauge spaltet sofort $CHCl_3$ ab.

Perchlorpenten(2)-on(4) $C_5OCl_8 = CCl_3.CCl:CCl.CO.CCl_3$. *B.* Aus Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure (S. 256), gelöst in verdünnter Essigsäure und verdünnter Chlorkalklösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 510). — Oel. Kp_{25}: 158—159°.

Chlorimino-Derivate des Aethylidenacetons, *wie $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$, sind die auf S. 522 aufgeführten Imidchloride.*

Verbindung $C_5H_7O_2NCl_2 = CH_3.CO.CH:CH.CCl_2(NH.OH)$. *B.* Aus 5,2 g Trichloräthylidenaceton in 52 g Alkohol und 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,4 g Soda (Ausbeute gering) (SALKIND, *Ж.* **30**, 906; *C.* **1899** I, 596). — Prismen aus Benzol. Schmilzt bei 124—126° (unter Zersetzung, welche beim langsamen Erwärmen schon bei 117° beginnt). Löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem $CHCl_3$, heissem Ligroïn und heissem Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in CS_2.

Verbindung $C_5H_8O_2N_2Cl_2 = CH_3.C(:NOH).CH:CH.CCl_2(.NHOH)$. *B.* Aus Trichloräthylidenaceton und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin oder aus der Verbindung $C_5H_7O_2NCl_2$ (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin (Ausbeute 40—45%) (SALKIND, *Ж.* **30**, 906; *C.* **1899** I, 597). — Schmelzp.: 155° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, löslich in heissem Benzol, heissem Wasser, ziemlich schwer in heissem $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

3) * ***Acetyltrimethylen*** $CH_3.CO.\overline{CH.CH_2.CH_2}$ (*S. 1007*). *Darst.* Aus 5-Brompentanon(2) (S. 508) durch Behandlung mit wässeriger Kalilauge. Ausbeute fast theoretisch

(Idzkowska, Wagner, *Ж.* **30**, 259—269; *C.* **1898** II, 474). — Mit $KMnO_4$ entsteht Trimethylencarbonsäure und als Zwischenproduct eine Ketonsäure $CO_2H.CO.CH.CH_2.CH_2$.

4) ****Adipinketon, Ketopentamethylen, Cyclopentanon*** $CH_2\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}$ (= '*Keton C_5H_8O von Claisen und von Pinner*) (*S. 1007*). *V.* Findet sich im rohen Holzgeist (Hentzschel, *A.* **275**, 318). In den Destillationsproducten des Buchenholzes (Metzner, Vorländer, *B.* **31**, 1885). — *B.* Bei der trockenen Destillation des bernsteinsauren Calciums (M., V.). Entsteht neben einem Körper $C_{10}H_{14}O$ (s. u.) bei der Destillation von entwässertem, adipinsaurem Calcium (H., J. Wislicenus, *A.* **275**, 312). Entsteht beim Erhitzen von Vinyltrimethylenbromid (S. 52) mit Bleioxyd und Wasser auf 135—140° während 6 Stunden (Gustavson, Bulatow, *J. pr.* [2] **56**, 93). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: 130° bis 130,5° (corr.). $D^{21,5}_4$: 0,9416. Condensirt sich, mit HCl-Gas gesättigt, bei längerem Stehen hauptsächlich zu Triscyclotrimethylenbenzol $C_{15}H_{18}$ (Spl. zu II, S. 220) (Wallach, *B.* **30**, 1094). Verbindet sich in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge mit Aldehyden, z. B.: I. $C_5H_8O + C_7H_6O = C_{12}H_{12}O + H_2O$. II. $C_5H_8O + 2C_7H_6O = C_{19}H_{16}O + 2H_2O$. Mit Natriumäthylat entstehen Bicyclopentenpentanon (S. 529) und Tricyclodipentenpentanon (Spl. zu III, S. 167). Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ und CNH. Zum Nachweis wird die Dibenzalverbindung dargestellt (V., Hobohm, *B.* **29**, 1840). Das Semicarbazon schmilzt bei 200—205° unter Zersetzung (W., *B.* **29**, 2963 Anm.).

Körper $C_{10}H_{14}O$. *B.* Siehe oben Adipinketon (Hentzschel, J. Wislicenus, *A.* **275**, 313). — Oel. Kp_{30}: 139—141°.

Cyclopentanonsulfonal $C_9H_{18}O_4S_2 = {CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>C(SO_2C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln des Mercaptols aus Cyclopentanon und Aethylmercaptan mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (Wallach, Borsche, *B.* **31**, 338). — Federartige Krystalle aus heissem Wasser, bezw. perlmutterglänzende, dünne Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127—128°.

5) ***Penten(1)-on(4)*** $CH_2:CH.CH_2.CO.CH_3$. Trimethyltriallyltrimethylentrisulfon $C_{15}H_{24}O_6S_3$ = $CH_3.C(C_3H_5).SO_2.C(CH_3,C_3H_5)$ | $SO_2.C(CH_3,C_3H_5).SO_2$. *B.* Aus Trimethyltrimethylentrisulfon mit Allylbromid und Natronlauge (Lomnitz, *B.* **27**, 1675). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 267°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether.

2. *Ketone $C_6H_{10}O$ (*S. 1007—1009*).

1) ****Mesityloxyd, Isopropylidenaceton, 2-Methylpenten(2)-on(4)*** $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3$ (*S. 1007*). *B.* Man behandelt Isobutylen im Rohr mit Acetylchlorid und wenig $ZnCl_2$ (Kondakow, *Ж.* **26**, 12): I. $(CH_3)_2C:CH_2 + CH_3.COCl = (CH_3)_2CCl.CH_2.CO.CH_3$. II. $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO.CH_3 = (CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 + HCl$. — Entsteht neben tertiärem Essigsäurebutylester beim Stehen im Rohr von Isobutylen mit Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ (K., *Ж.* **26**, 232). — *Darst.* Man sättigt Aceton in einer Kältemischung mit gasförmiger Salzsäure und giesst schon nach etwa ½ Stunde (zur Vermeidung der Phoronbildung) die Flüssigkeit in Eiswasser (Freer, Lachman, *Am.* **19**, 887 Anm.). — Kp: 128,39°. Löslich in Wasser. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: Louguinine, *A. Ch.* [7] **13**, 289. Beim Stehen mit H_2O_2-Lösung entsteht die Verbindung $(C_6H_{11}O_3)_2$ (S. 516). Einwirkung von Natrium: Freer, Lachman, *Am.* **19**, 887. Bei der Reduction mit Natrium in wässerig-ätherischer Lösung entsteht Methylisobutylcarbinol u. s. w. (Kerp, *A.* **290**, 148). Bei der Reduction mit Na- und Al-Amalgam entsteht Desoxymesityloxyd $C_{12}H_{20}O$ (S. 528) (Harries, Hübner, *A.* **296**, 308). Durch andauerndes Schütteln mit $NaHSO_3$-Lösung geht reines, käufliches Mesityloxyd unter Bildung von Sulfosäuren nur theilweise in Lösung; der aus letzteren durch NaOH oder trockene Destillation des Na-Salzes abgeschiedene Antheil ist wieder völlig in Bisulfit löslich. Die in $NaHSO_3$ lösliche und die hierin unlösliche Modification sind in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften gleich (Kp_{12}: 34°; D^{13}: 0,8568 bezw. 0,85618) und zeigen nur einen Unterschied in der Schnelligkeit, mit welcher sie mit Hydroxylamin, Semicarbazid u. s. w. reagiren, nicht aber in den Reactionsproducten (Harries, *B.* **32**, 1326). Verbindet sich mit N_2H_4 zu Trimethylpyrazolin (Hptw. Bd. IV, S. 491). Bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid entsteht neben dem Semicarbazon vom Schmelzp.: 162—164° eine Base $C_7H_{13}N_3O$ vom Schmelzp.: 136—137° (H., Kaiser, *B.* **32**, 1338). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd entstehen Diacetonhydroxylamin (Spl. zu I, S. 1032), Trimethyldihydroisoxazol (Spl. zu IV, S. 50), zwei isomere

Mesityloxime (Spl. zu I, S. 1032) und andere Producte (H., JABLONSKI, *B.* **31**, 1372). Mesityloxyd geht bei mehrstündigem Kochen mit Kalilauge von 10% in Aceton über. Mit Oxaläther und Natrium entsteht α-Mesityloxydoxalsäureäthylester (S. 349). Mit Oxaläther und Natrium + Aether entsteht Oxalyldimesityloxyd (?) $C_{14}H_{18}O_4$ (Spl. zu I, S. 1027). Aethylendiamin erzeugt Aethylenaminoimino-2-Methylpentan $CH_3.C_5H_8 \lessgtr {}^{NH}_{N} > C_2H_4$ (Hptw. Bd. IV, S. 483, Z. 6 v. u.) (GUARESCHI, *B.* **28** Ref., 161). Die Condensation mit Guanidin oder Amidinen führt zu Dihydropyrimidin-Derivaten (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3163). Condensation mit Benzaldehyd: VORLÄNDER, *B.* **30**, 2267.

Die im Hptw. Bd. I, S. 1008, Z. 19 v. o. beschriebene Verbindung $C_{12}H_{20}O$ *hat die Constitution* $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH_2 \\ | \quad > C.CH_3 \\ (CH_3)_2C-C.CO.CH_3\end{matrix}$. *Siehe daher S. 528 unter „Desoxymesityloxyd".*

Verbindung $(C_6H_{11}O_3)_2 = (CH_3)_2C(OH).C(OH)(CO.CH_3).C(OH)(CO.CH_3).C(OH)(CH_3)_2$ (?). *B.* Bei mehrmonatlichem Stehen unter Umschütteln von 10 g Mesityloxyd mit 100 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 10% (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 2268). — Krystallkörner (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 123°. Verpufft durch Schlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether u. s. w. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Mesityloxyd und H_2O_2.

Kohlensäureäthylisomesityloxydester $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C{:}CH.C({:}CH_2).O.CO_2.C_2H_5$ *siehe S. 497.*

*Methylisobutylketonsulfosäure, 2-Methyl-Pentanon(4)-Sulfosäure(2) $C_6H_{12}O_4S = (CH_3)_2C(SO_3H).CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1008*). — *$Na.C_6H_{11}O_4S + H_2O$. 1 g löst sich in 2 ccm siedendem Alkohol; wird im Vacuum krystallwasserfrei und schmilzt dann bei 158—160°. Liefert beim Stehenlassen mit NaOH Mesityloxyd und viel Aceton; zerfällt bei der trockenen Destillation ziemlich glatt in Mesityloxyd, Na_2SO_3, SO_2 und H_2O (HARRIES, *B.* **32**, 1327). — $Ba(C_6H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Schöne, weisse Blätter aus Alkohol. — Silbersalz: In Wasser sehr leicht löslich und zersetzlich (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 217).

2-Methyl-Pentanol(4)-2,4-Disulfosäure $C_6H_{14}O_7S_2 = (CH_3)_2C(SO_3H).CH_2.C(SO_3H)(OH).CH_3$. *B.* Das Na-Salz entsteht in sehr geringer Menge, neben dem Natriumsalz der 2-Methyl-Pentanon(4)-Sulfosäure (s. o.) beim Schütteln von Mesityloxyd mit $NaHSO_3$-Lösung (HARRIES, *B.* **32**, 1328). — $Na_2.C_6H_{12}O_7S_2$. Schmelzp.: 158—160° unter lebhafter Zersetzung.

2) ****Dumasin*** (*S. 1009*), wahrscheinlich identisch mit Cyclopentanon, s. S. 515; vgl. VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1841.

3) ****Allylaceton, Hexen(1)-on(5)*** $CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1009*). *Darst.* Durch Kochen von Allylacetessigester mit wässeriger K_2CO_3-Lösung (HENRY, *C.* **1898** II, 663). — Giebt mit ClOH ein Chlorhydrin $C_6H_{11}ClO_2$ (dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser).

6) ****m-Methylketopentamethylen, 1-Methyl-Cyclopentanon(3)*** $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2.CO \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 1009*). Angenehm riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Kp_{742}: 143,5°. $D^0{}_0$: 0,9314. $D^{20}{}_0$: 0,9144 (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 214; *C.* **1899** I, 1211). — Verbindet sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu Dibenzylidenmethylcyclopentanon $C_{20}H_{18}O$ und mit Aceton zu einem Keton $C_9H_{14}O$ (S. 527). Mit Natriumäthylat entsteht Bicyclo-Methylpenten-Methylpentanon $C_{12}H_{18}O$ (S. 529).

Methylcyclopentanonsulfonal $C_{10}H_{20}O_4S_2 = \begin{matrix}CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2 - CH_2\end{matrix} > C(SO_2C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation des aus Methylcyclopentanon und Aethylmercaptan entstehenden Mercaptols mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 339). — Glänzende, schiefe Prismen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 110,5—111,5°.

7) ***1-Methylcyclopentanon(2)*** $CH_3.CH<\begin{matrix}CO.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* 1-Methylcyclopentanoncarbonsäure(2)-Aethylester wird mit Salzsäure gekocht (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1022). — Flüssig. Kp: 139°.

8) ***Cyclohexanon, Pimelinketon, Hexanaphtenketon*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CO$. *V.* Im Holztheeröle (LOOFT, *B.* **27**, 1545). — *B.* Bei der trockenen Destillation von pimelinsaurem Calcium (MAGER, *A.* **275**, 362). Bei der Destillation von 1 Thl. α-Pimelinsäure mit 2 Thln. Kalk (BAEYER, *A.* **278**, 101). Aus Cyclohexanol (S. 83) und Chromsäuregemisch (BAEYER). Bei der Elektrolyse einer, mit überschüssigem $MgSO_4$ und $Mg(HCO_3)_2$ versetzten,

wässerigen Lösung von Phenol mit Wechselströmen (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **38**, 67). Aus Nitrocyclohexan (Spl. zu Bd. II, S. 14) durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub (neben Aminohexanaphten) (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 18). — Farblose Flüssigkeit mit Acetongeruch. Erstarrungsp.: —45° (M., *Ж.* **31**, 356; *C.* **1899** II, 19). $Kp_{751,4}$: 154,5—154,6°. $D^{20}{}_0$: 0,9473. Leicht löslich in Wasser. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Adipinsäure oxydirt. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ und mit HCN. Mit Natriumäthylat entsteht Hexencyclohexanon $C_{12}H_{18}O$ (S. 529).

3. *Ketone $C_7H_{12}O$ (*S. 1009*).

2) ***Suberon, Cycloheptanon*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>CO$ (*S. 1009*). *B.* Aus α-Cycloheptanol(1)-Carbonsäure(1) (S. 246) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und PbO_2 oder mit Chromsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2507). — *Darst.* Man destillirt innerhalb 1—1½ Stunden ein, mit wenig Wasser angefeuchtetes Gemenge aus 100 g Korksäure und 75 g frisch gelöschtem Kalkpulver (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 367). Zur Reinigung stellt man das Oxim dar. — Kp_{742}: 178.5° (i. D.). D^0: 0,9685 (M.). Molekulare Verbrennungswärme: 1000,4 Cal. (STOHMANN, *Ж.* **27**, 291). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Bei der Reduction mit Natrium und Aether (+ K_2CO_3-Lösung) entstehen Suberylalkohol (S. 84) und Suberonpinakon (S. 96), mit Natrium und Alkohol Suberylalkohol. Durch Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat in Alkohol entsteht polymeres Suberonsuperoxyd (s. u.) und der Aethylester der Heptanol(7)-Säure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 862). PCl_5 erzeugt ein bei 171° siedendes Chlorid $C_7H_{11}Cl$ und andere Chlorderivate (M.). Das Semicarbazon schmilzt bei 163—164° (WALLACH, *A.* **289**, 346). Vereinigt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (W., *B.* **29**, 1600) oder von verdünnter, wässerig-alkoholischer Natronlauge (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2263) zu Dibenzalsuberon.

Polymeres Suberonsuperoxyd $(C_7H_{12}O_2)_x$. *B.* Siehe oben bei Suberon (BAEYER, VILLIGER). — Rhombische Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 99—100°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Verpufft mit conc. Schwefelsäure. Beständig gegen Jodkalium.

***Hydrocyanid** $C_8H_{13}ON = HO.C_7H_{12}.CN$ (*S. 1010*). *B.* {Suberon verbindet sich leicht . . . Blausäure . . . zu flüssigem Hydrocyanid (SPIEGEL, *A.* **211**, 136)}; daneben wird Cycloheptanolcarbonsäureamid erhalten (BUCHNER, *B.* **30**, 1949).

Cycloheptanonsulfonal $C_{11}H_{22}O_4S_2 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>C(SO_2C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation des aus Suberon und $C_2H_5.SH$ entstehenden Mercaptols mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 339). — Sternförmige Krystalle aus Wasser; derbe Prismen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 136—138°.

4) ***3-Methyl-Hexen(5)-on(2)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus Methylallylacetessigester durch Kochen mit verdünntem Barytwasser (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 11). — Aromatisch riechendes Oel. Kp: 138—140°. D^{15}: 0,845.

5) ***3-Methyl-Hexen(3)-on(5)*** $CH_3.CH_2.C(CH_3):CH.CO.CH_3$. *B.* Siehe 2,3-Dimethyl-Penten(2)-on(4) sub Nr. 6 (KONDAKOW, *Ж.* **26**, 8). — Oel. Kp: 147—153°.

6) ***2,3-Dimethyl-Penten(2)-on(4), Methylmesityloxyd*** $(CH_3)_2C:C(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Entsteht neben wenig 3-Methyl-Hexen(3)-on(5) beim Behandeln von 2,3-Dimethyl-2-Chlor-Pentanon(4) (S. 511) (dargestellt aus käuflichem Fuselölamylen) mit alkoholischem Kali (KONDAKOW, *Ж.* **26**, 8). Entsteht neben tertiärem Essigsäureamylester und der Verbindung $C_7H_{12}O.C_2H_4O_2$ beim Stehen von Trimethyläthylen mit Essigsäureanhydrid (+ $ZnCl_2$) (KONDAKOW, *Ж.* **26**, 230). Aus der Verbindung $C_7H_{12}O.C_2H_4O_2$ mit Kalilauge (K.). — Oel. Kp: 143—147°. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und Methyläthylketon.

7) ***1-Methyl-Cyclohexanon(2)*** $CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CO\,.\,CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Beim Destilliren von α-Methylpimelinsäure (S. 305) mit Aetzkalk (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 731). — Flüssig. Kp_{770}: 165—166°. $D^{18}{}_4$: 0,9246.

8) ***1-Methyl-Cyclohexanon(3)*** $CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} CH_2\,.\,CO \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2$. a) ***Rechtsdrehende Modification.*** *B.* Entsteht neben Aceton bei 2-tägigem Kochen von 70 g Pulegon (Hptw. Bd. III, S. 509) (1 Vol.) mit 1 Vol. wasserfreier Ameisensäure, wie auch beim Erhitzen von 100 g Pulegon mit 80 g Wasser auf 250° (WALLACH, *A.* **289**, 338). Entsteht neben Aceton beim Kochen von Pulegonoxim oder α-Isopulegonoxim mit verdünnter alkoholischer

Schwefelsäure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 917). Aus Isopulegon (Spl. zu Bd. III, S. 511) durch Kochen mit Ameisensäure (T., SCH., *B.* **30**, 23). — *Darst.* Aus Pulegon durch kurze Einwirkung von conc. Schwefelsäure (50 g H_2SO_4 + 10 g H_2O) (ZELINSKY, *B.* **30**, 1532) oder durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (vgl. KLAGES, *B.* **32**, 2567) oder durch Erhitzen mit Wasser im Autoclaven (vgl. WALLACH, *B.* **32**, 3338). — Kp: 169° (W.). D^{20}: 0,9093. n_D: 1,44305 (T., SCH., *B.* **30**, 23). Drehung im 1/2 dcm-Rohre: + 5° 43′ (Z.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ + Kalilauge entsteht β-Methyladipinsäure (S. 301) (W.), bei der Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure das Lacton einer Methylhexanolsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 861). Bei der Reduction in ätherischer Lösung mit Natrium entsteht ein Pinakon (WALLACH, *C.* **1898** I, 574). Beim Bromiren in der Wärme entsteht ein Bromid, welches mit Chinolin m-Kresol liefert (K.). Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas (oder HBr) entsteht das Keton $C_{14}H_{23}OCl$ (bezw. $C_{14}H_{23}OBr$) (S. 528); das Keton $C_{14}H_{23}OCl$ entsteht auch schon beim Schütteln mit conc. wässeriger Salzsäure. Geht ähnliche Condensationen ein, wie Aceton; so entstehen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat die Ketone $C_{14}H_{16}O$ und $C_{21}H_{20}O$. Mit Aceton und alkoholischer Kalilauge entstehen „synthetisches Pulegon" (Spl. zu Bd. III, S. 511) und eine, im Vacuum bei 179—183° siedende Verbindung $C_{13}H_{20}O$ (W., *B.* **29**, 2959).

b) ***Inactive Modification.*** *B.* Durch trockene Destillation der β-Methylpimelinsäure (S. 306) mit Aetzkalk (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 181). Durch Oxydation von 1-Methylcyclohexanol(3) (S. 84). Aus dem entsprechenden Cyclohexenon (Hptw. Bd. III, S. 511 u. Spl. dazu) durch Behandlung mit HJ, Eisessig und Zinkstaub (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 154, 178, 183). — Flüssigkeit. Kp: 162—164° (E., E.). Kp_{760}: 169—170° (corr.). $D^{19,3}_4$: 0,9213. $n_D^{19,3}$: 1,44174 (KN.). Riecht nach Pfefferminze. Liefert ein öliges Oxim.

1,6-Dibrom-1-Methyl-Cyclohexanon(3) $C_7H_{10}OBr_2 = CH_2{<}{CO \quad CH_2 \atop CH_2.CHBr}{>}CBr.CH_3$. *B.* Durch Bromiren von 1-Methylcyclohexen(1)-on(5) (S. 524) in CS_2-Lösung (BÉHAL, *C. r.* **126**, 46). — Krystalle. Leicht löslich in warmem Alkohol und Petroleumäther.

Methylcyclohexanonsulfonal $C_{11}H_{22}O_4S_2 = {CH_3.CH.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2 \atop CH_2.CH_2.CH_2}$. *B.* Bei der Oxydation des aus Methylcyclohexanon und $C_2H_5.SH$ entstehenden Mercaptols mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 339). — Schmelzp.: 104—105°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

9) ***1-Methyl-Cyclohexanon(4)*** $CH_3.CH{<}{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}{>}CO$. *B.* Durch Destillation der γ-Methylpimelinsäure (S. 306) mit Kalk (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 186). — Farbloses Oel. Kp: 163—165°. Riecht schwach nach Pfefferminze. Bildet eine krystallisirende Verbindung mit Natriumbisulfit.

10) ***1,3-Dimethyl-Cyclopentanon(2)*** ${CH_2.CH(CH_3) \atop CH_2.CH(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Destilliren von α,α′-Dimethyladipinsäure (S. 305) mit 2 Thln. $Ca(OH)_2$ (ZELINSKY, RUDSKY, *B.* **28**, 404). — Kp: 145—147°. D^{22}_4: 0,8934. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

4. *Ketone $C_8H_{14}O$ (*S. 1010*).

2) * ***2-Methyl-Hepten(2)-on(6). Natürlich vorkommendes Methylheptenon*** (*S. 1010*) $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *Der im Hauptwerk an dieser Stelle als 4,2-Oktenon beschriebenen Verbindung ist die obige Constitution und Bezeichnung zu geben. V.* Im Linaloëöl (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **121**, 168). Im Lemongrasöl zu 1—2% (BERTRAM, TIEMANN, *B.* **32**, 834). — *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Geraniol, Geranial, Methylheptenol mit Chromsäuregemisch (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2722). Beim Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischem Kali (T., S.). Bei der Oxydation von Citral (T., S., *B.* **28**, 2126). Entsteht neben Acetaldehyd bei 12-stdg. Kochen von Citral mit Pottasche-Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 175): $C_{10}H_{16}O + H_2O = CH_3.CHO + C_8H_{14}O$. — *Synthesen.* Aus 2,4-Dibrom-2-Methylbutan entsteht durch Einwirkung von Natriumacetylaceton das Diketon $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH(CO.CH_3)_2$, welches durch Natronlauge in Essigsäure und Methylheptenon gespalten wird (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1423). Aus Acetopropyljodid $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.J$ entsteht durch Einwirkung auf Aceton in Gegenwart von Zink das 2-Methylheptanon(6)-ol(2) $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, daraus durch Wasserabspaltung das Trimethyldehydrohexon $(CH_3)_2C{<}{CH_2.CH_2 \atop O \quad C.CH_3}{>}CH$, welches durch Anlagerung und Wiederabspaltung von HJ in Methyl-

heptenon übergeht (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 191). — *Darst.* 500 g Citral werden mit einer Lösung von 500 g K_2CO_3 in 5 Liter Wasser 12 Stunden zum Sieden erhitzt (V., *Bl.* [3] **17**, 176); man destillirt mit Wasserdampf und fractionirt im Vacuum.

Kp: 173—174°. D^{20}: 0,8602. n_D^{20}: 1,445 (T., S.). Kp_{26}: 84°. Kp: 168°. D^{14}: 0,910. n_D: 1,437 bei 31° (V.). Mit Brom und Natronlauge entsteht $CHBr_3$ bezw. CBr_4. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton und Lävulinsäure. Verbindet sich direct mit 1 Mol.-Gew. HCl oder HBr. Beim Schütteln mit Schwefelsäure von 75% wird Dihydrometaxylol gebildet. Beim Schütteln mit Schwefelsäure von 40—50% entsteht 2-Methylheptanol(2)on(6) und wenig 2-Methylheptanol(3)-on(6) und Trimethyldehydrohexon $C_8H_{14}O$. Giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, das mit Säuren leicht das Methyl-Heptenon regenerirt, aber beim Erhitzen im Vacuum gegen 130° unter heftiger Reaction sich in Methylisopropylphenyltetrahydropyridazin $(CH_3)_2CH.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{N(C_6H_5).N}\gg C.CH_3$ umlagert (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 176). Methylheptenon färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn purpurroth; giebt in Gegenwart von Salzsäure mit Aldehyden Farbreactionen, z. B. mit Furfurol oder Anisaldehyd eine rothe, mit Salicylaldehyd eine blaurothe Färbung (E. und H. ERDMANN, *B.* **32**, 1218 Anm.).

Trennung von Citral und Citronellal: TIEMANN, *B.* **32**, 823.

4) ***2-Methyl-Hepten(3)-on(6), β-Isomethylheptenon*** $CH_3.CH(CH_3).CH:CH.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Man leitet Wasserdampf in ein Gemenge aus 10 Liter Kalkmilch (enthaltend 50 g CaO) und 100 g, mit Wasser angeriebenem Kupfersalz des 2-Methyl-5-Aethanoyl-Hepten(3)-on(6) (S. 537) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2122). — Kp: 163°. D^{20}: 0,8345. Brechungscoefficient n_D: 1,4315.

5) ***2-Methyl-Hepten(4)-on(6), α-Isomethylheptenon*** $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH:CH.CO.CH_3$. — *Darst.* 1 kg Isovaleraldehyd, 1 kg Aceton, 1 kg 10%ige Natronlauge und 3 kg Wasser werden 12 Stunden geschüttelt (LÉSER, *Bl.* [3] **17**, 108; TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 561). — Kp: 178—180° (corr.). Kp_{10}: 65°. D^{17}: 0,8443. n_D: 1,44275 (T., T.). Durch Oxydation entsteht Isovaleriansäure.

6) ***Cyclooktanon, Azelaïnketon*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2.CH_2}>CO$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der trockenen Destillation von azelaïnsaurem Calcium (MAGER, *A.* **275**, 364; DERLON, *B.* **31**, 1960; vgl. auch MILLER, TSCHITSCHKIN, *A.* **307**, 375). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp_{23}: 90—91° (D.). Die $NaHSO_3$-Verbindung krystallisirt in leicht zersetzlichen Blättchen. Das Oxim ist ölig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Korksäure in geringer Menge. Die Reduction mit Natrium + Alkohol ergiebt Azelaol $C_8H_{16}O$. (S. 85)

7) ***1,1-Dimethyl-Cyclohexanon(3), gem.-Dimethylketohexamethylen*** $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2.CH_2}{CO\quad CH_2}>CH_2$. *B.* Bei Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf 1,1-Dimethyl-2-Aethanoyl-Cyclohexanon(3) (S. 537). Durch Destillation von ββ-gem.-Dimethylpimelinsäure mit Natronkalk (LÉSER, *Bl.* [3] **21**, 547). — Kp: 173—174°.

8) ***1,3-Dimethyl-Cyclohexanon(2)*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(CH_3)}{CH_2.CH(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. entwässertem 2,6-dimethylheptandisaurem Calcium mit 1 Thl. Natronkalk bei 400 mm Druck (KIPPING, *Soc.* **67**, 350; vgl. auch ZELINSKY, *B.* **30**, 1543). Zur Reinigung stellt man das Oxim dar. — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: 174—176°. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht 2-Methylpentanol(2)-Disäure-Anhydrid (S. 360).

9) ***1,3-Dimethyl-Cyclohexanon(5)*** $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(CH_3)}{CH_2.CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Durch Oxydation von 1,3-Dimethylcyclohexanol(5). Aus dem entsprechenden Cyclohexenon (S. 524) durch Behandlung mit HJ, Eisessig und Zinkstaub (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 163, 177, 183). — Farbloses, mentholartig riechendes und schmeckendes Oel. Kp_{754}: 181—182°. D^{17}_4: 0,8994. n_D: 1,4450. Giebt eine krystallinische Disulfitverbindung. Sein Semicarbazon schmilzt bei 190—196°, sein Oxim bei 73°.

10) ***Aethanoyl-Cyclohexan*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH\ CO.CH_3$.

Granataldibromid $C_8H_{12}OBr_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\quad CH_2}{CHBr.CHBr}>CH.CO.CH_3$, *s. Hptw. IV, S. 53.*

11) ***Verbindung*** $C_8H_{14}O$ vielleicht $C_2H_5.COCH:C(CH_3).CH_2.CH_3$. *B.* Aus 5-Methyl-3,5-Diäthylpyrazolin beim Stehen an der Luft (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 321). — Pfefferminzähnlich riechendes Oel vom Kp: 157—158°. Schwer löslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

12) ***Keton*** $C_8H_{14}O$. *B.* Durch Kochen von α-Hydroxydihydrociscampholytischer Säure mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure (NOYES, *B.* **32**, 2291; vgl. auch HARRIS, NOYES, *Am.* **18**, 693). — Kp: 167—169°. $D^{20}{}_4$: 0,8956. Unlöslich in Wasser. Von pfefferminzähnlichem Geruche. Giebt mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd ein Condensationsproduct.

Condensationsproduct mit Benzaldehyd $C_{15}H_{18}O = C_8H_{12}O{:}CH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74° (N.).

13) ***Santoron*** $C_8H_{14}O$ *s. Verbindung $C_8H_{14}O$, Hptw. Bd. II, S. 2068, Z. 10 v. o. und Spl. dazu.*

5. *Ketone $C_9H_{16}O$ (*S. 1010*).

2) ****Tanacetketon, Thujaketon*** (*S. 1010*). *Das im Hptw. an dieser Stelle als „Methylheptylenketon, 2-Nonenon" aufgeführte Keton hat nach Tiemann und Semmler (B. **30**, 439) die Constitution $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C(:CH_2).CH(CH_3)_2$, ist also als **2-Methyl-3-Methenheptanon(6)** zu bezeichnen. B.* Bei der Destillation von α- oder β-Thujaketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (WALLACH, *A.* **272**, 116; **275**, 166). — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Hydropseudocumol $(CH_3)_3C_6H_5$. Giebt bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ wenig ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon (S. 534), dagegen reichlich 2-Methyl-3-Methylolheptanon(6)-ol(3) (S. 101) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 439).

3) * ***Keton*** $C_9H_{16}O$ (*S. 1010*). {*B.* Entsteht . . . . *Nitrononaphten* mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* **25** Ref., 107)}, *Ж.* **25**, 418).

4) ***1,2,4-Trimethylcyclohexanon(3)*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)——\\CH(CH_3).CH(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Man vermischt die Lösung von 16 g 2,5,6-Trimethylheptandisäure in Aether mit 40 g $Ca(OH)_2$, verjagt den Aether und destillirt den trockenen Rückstand (ZELINSKY, REFORMATSKY, *B.* **28**, 2944). — Flüssig. Kp: 190—191°. $D^{18}{}_4$: 0,9129. Nicht mischbar mit Wasser.

5) ***Keton*** $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\ \cdot \\ CH_2.CO.C(CH_3)_2\end{matrix}$ (?). *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 10 g der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ (dargestellt durch Oxydation von Pulegensäure, vgl. S. 313, Z. 4 v. u.) mit 60 ccm Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) (WALLACH, *A.* **289**, 355). — Kp: 183°. D^{21}: 0,8925. n_D: 1,44506 bei 21°. Wird von $KMnO_4$ in der Kälte nicht verändert. Das Semicarbazon schmilzt bei 169—170°. — Oxim $C_9H_{17}ON = C_9H_{16}{:}N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 94°.

6) ***Dihydroisophoron (1,1,3-Trimethyl-Cyclohexanon(5))*** = $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3).CH_2\\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CO \quad CH_2 — C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation des cis- oder trans-Dihydroisophorols (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 198). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760} (corr.): 188,5—189,5°. $D^{15}{}_4$: 0,8923. n_D: 1,4455. Giebt durch Reduction mit Na und Alkohol ausschliesslich das feste (trans)-Dihydroisophorol. Sein Oxim schmilzt bei 58°, sein Semicarbazon bei 204°.

7) ***1,1,2,4-Tetramethyl-Cyclopentanon(3), Dihydrocamphoketon*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2\\ \cdot \\ CH_3.C\ .CO\end{matrix}>CH.CH_3$. *B.* Aus Dihydrocamphersäureanhydrid (S. 311) durch Erhitzen. Durch Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 26). — Flüchtige, nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp: 180—181°. Wird durch verdünnte Salpetersäure zu Bernsteinsäure und einer Säure (? Trimethylglutarsäure) $C_8H_{14}O_4$, Schmelzp.: 94°, oxydirt, die eine Anilsäure $CO_2H.C_6H_{12}.CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp.: 159°, giebt.

8) ***1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclopentanon(2)*** $\begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH—CO\\ \cdot \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.CH_3$.

Nitroso-Dihydrocampherphoron $C_9H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C(NO).CH—CO\\ \cdot \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Oxaminodihydrocampherphoron (Spl. zu I, S. 1033) mit CrO_3 und Schwefelsäure (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1344). — Krystallmasse, die bei 73° sintert und bei 80—82° unter Blaufärbung schmilzt. Löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther.

9) ***Hexahydropropiophenon, Propanoylcyclohexan*** $C_6H_{11}.CO.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Zinkäthyl auf 1 Mol.-Gew. Hexahydrobenzoylchlorid (SCHARVIN, *B.* **30**, 2864). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 195°. Vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfit. Giebt bei der Oximirung nur ein Oxim.

6. * Ketone $C_{10}H_{18}O$ (*S. 1010*).

2) ***2-Methyl-Nonen(2)-on(6)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von JC_2H_5 auf Natrium-Acetylmethylheptenon (S. 537) in alkoholischer Lösung und Verseifen des dabei entstehenden Diketons (Kp_{15}: 133—135°) mit 10%iger wässeriger Kalilauge (LÉSER, *C. r.* **127**, 764). Beim Behandeln des Nitrils $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH(C_2H_5).CN$ mit alkoholischer Kalilauge (LÉSER, *C. r.* **128**, 372). — Kp_{750}: 203—205°.

3) ***1,3-Diäthylcyclohexanon(2)*** $C_2H_5.CH.(CH_2)_3.CH.C_2H_5$ (CH-Gruppen durch CO verbunden). *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. s-Diäthylpimelinsäure mit 2½ Thln. Kalk im CO_2-Strome (ZELINSKY, RUDEWITSCH, *B.* **28**, 1342). — Oel. Kp_{767}: 205—207°. $D^{20}{}_4$: 0,9067.

4) ***1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclohexanon(5)(s-Menthon)*** $CO<\begin{matrix}CH_2.CH.CH(CH_3)_2\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-Isopropylcyclohexanol(5) (S. 86) durch Oxydation. Aus dem entsprechenden Cyclohexenon (S. 527, Nr. 6, 3) durch Behandlung mit HJ, Eisessig und Zinkstaub (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 172, 177, 183). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: 222° (corr.). $D^{18}{}_4$: 0,9040. n_D: 1,45359. Giebt eine Bisulfitverbindung. Sein Semicarbazon schmilzt bei 176—181°.

5) ***Menthon*** *s. Hptw. Bd. III, S. 478 und Spl. dazu.*

6) ***Tetrahydrocarvon*** *s. Hptw. Bd. III, S. 484 und Spl. dazu.*

7) ***Thujamenthon*** *s. Hptw. Bd. III, S. 484 und Spl. dazu.*

C. * Ketone $C_nH_{2n-4}O$ (*S. 1011—1014.*)

Cyclohexenone vom Typus $CH_3.C<\begin{matrix}CH_2.CHR\\CH \quad CO\end{matrix}>CH_2$ werden aus den Combinationsproducten der Aldehyde R.CHO mit Acetessigester durch folgeweise Wasserabspaltung und Abspaltung der Carboxäthylgruppen erhalten: $R.CHO + \begin{matrix}CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5\\CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix} \rightarrow$

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\\ >CH.R\\ CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} \rightarrow CH<\begin{matrix}CH_3.C—CH.CO_2.C_2H_5\\ \\ CO.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}>CH.R \rightarrow CH<\begin{matrix}CH_3.C—CH_2\\ \\ CO.CH_2\end{matrix}>CH.R$$

(KNOEVENAGEL, *A.* **281**, 25; **288**, 321; **297**, 113). Sie zeigen im chemischen Verhalten keine Tendenz zur Enolisirung. Bei ihrer Reduction mit Natrium und Alkohol entstehen im Wesentlichen Cyclohexanole.

I. * Ketopenten C_5H_6O (*S. 1011*).

* **Hexachlorketopenten** C_5OCl_6 (*S. 1011*). *Zur Constitution der beiden im Hptw. unter a) und b) beschriebenen Verbindungen vgl.*: ZINCKE, *A.* **296**, 135, 143; Z., RHODE, *A.* **299**, 367.

a) * ***Niedrig schmelzende Verbindung*** (*S. 1011*). *Darst.* Man kocht die isomere Verbindung vom Schmelzp.: 92° (b) 6—10 Stunden lang in einem, mit Ventil versehenen Kolben und saugt ab (KÜSTER, *Ph. Ch.* **18**, 163). — Schmelzp.: 28° (K.). Existirt auch in einer bei + 8° schmelzenden Modification (K.). Durch Bestimmung des specifischen Gewichtes ($D^{23,6}{}_4$: 1,7561 und 1,7560) und des Brechungsexponenten (n_{20}: 1,56626) der beiden Modificationen in geschmolzenem Zustande wurde die Identität der beiden Schmelzflüsse festgestellt (SCHAUM, *A.* **300**, 210). Wandelt sich bei 210° theilweise in die isomere Verbindung (Schmelzp.: 92°) um (K.). Giebt mit Ammoniak kein Säureamid, sondern durch Austausch eines Chloratoms gegen den Ammoniakrest das Aminopentachlorketo-R-Penten (s. u.) (ZINCKE, RHODE, *A.* **299**, 368).

S. 1011, Z. 18 v. o. statt: „$C_5Cl_5.NH(C_6H_5)$" lies: „$C_5Cl_5O.NH(C_6H_5)$".

***Aminopentachlorketo-r-Penten** $C_5H_2ONCl_5$ (*S. 1011, Z. 22 v. o.*) = $\begin{matrix}Cl_2C — CCl_2\\ | \quad\quad >CO\\ NH_2.C = CCl\end{matrix}$

oder $\begin{matrix}Cl_2C — CCl_2\\ | \quad\quad >C.OH\\ HN:C — CCl\end{matrix}$. Giebt mit Chlor das 3-Aminoheptachlorcyclopentanon(1) (s. Spl.

zu Bd. I, S. 1231); wird durch Zinnchlorür zu Dichlordiketo-r-Penten (S. 538) reducirt (ZINCKE, RHODE, *A.* **299**, 375).

b) *Hochschmelzende Verbindung* (*S. 1011*). *Darst.*: KÜSTER, *Ph. Ch.* **18**, 163. Kali erzeugt die Säure $C_5HO_2Cl_5$ (S. 208, Nr. 3, 3).

1,3-Dichlor-4-Iminocyclopentenon(2) $C_5H_3ONCl_2 = \begin{matrix} C(:NH).CHCl \\ \vdots \quad\quad\quad \\ CH = CCl \end{matrix} > CO$. *B.* Man versetzt eine Lösung der Säure $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$ in einer 10%igen Natriumacetatlösung bei 0° mit verdünntem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1671). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Behandeln der Lösung in $CHCl_3$ mit Chlor entsteht das Imidchlorid $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$ (s. u.).

Imidchlorid $C_5H_3ONCl_4 = CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in 1,3-Dichlor-4-Iminocyclopentenon(2) (s. o.), vertheilt in 10 Thln. $CHCl_3$ (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1672). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Beim Lösen in Natronlauge entsteht 3,5,5-Trichlorpenten(2)-on(4)-Amid. Beim Abdampfen mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Amidin $C_5H_5ON_2Cl_3$ (s. u.).

3,5,5-Trichlorpenten(2)-on(4)-Amidin $C_5H_5ON_2Cl_3 = CHCl_2.CO.CCl:CH.C(NH).NH_2$. *B.* Man dampft eine Lösung des Imidchlorids $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$ (s. o.) in alkoholischem Ammoniak zur Trockne ein (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1673). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 143—144°. Ziemlich löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

1,3,3-Trichlor-4-Iminocyclopentenon(2) $C_5H_2ONCl_3 = \begin{matrix} C(:NH).CCl_2 \\ \vdots \quad\quad\quad \\ CH \quad\; CCl \end{matrix} > CO$. *B.* Man versetzt die in Wasser vertheilte Säure $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$ unter Kühlung mit verdünntem Ammoniak (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1673). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Ziemlich löslich in heissem Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht die Säure $CHCl_2.CO.CCl:CH.CO_2H$ (S. 255). Chlor erzeugt das Imidchlorid $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl:NH$ (s. u.).

Imidchlorid $C_5H_2ONCl_5 = CCl_3.CO.CCl:CH.CCl:NH$. *B.* Man sättigt 1,3,3-Trichlor-4-Iminocyclopentenon(2) (s. o.), vertheilt in 10 Thln. Eisessig, mit Chlor (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1674). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroïn. Kalte Natronlauge erzeugt 3,5,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Amid.

1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopentenon(2) $C_5HONCl_4 = \begin{matrix} C(:NH).CCl_2 \\ \vdots \quad\quad\quad \\ CCl \quad\; CCl \end{matrix} > CO$. *B.* Beim Erhitzen des Amids $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO.NH_2$ (dargestellt aus Tetrachlorcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 538) und NH_3) mit Vitriolöl auf 100° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1676). Entsteht neben Perchlorglutaconsäureimid aus der Säure $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$, vertheilt in Wasser und NH_3 (Z., F.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Chlor erzeugt das Imidchlorid $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl:NH$ (s. u.). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht die Säure $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO_2H$ (S. 255).

Imidchlorid $C_5HONCl_6 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl:NH$. *B.* Man sättigt 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopentenon(2) (s. o.), vertheilt in 15—20 Thln. Eisessig, mit Chlor (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1676). — Prismen oder Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Kalte Natronlauge erzeugt Trichloracetyldichloracrylsäureamid.

2. *Ketone C_6H_8O (*S. 1011*).

2) ***1-Methylcyclopenten(1)-on(5)*** $CH_2 < \begin{matrix} CH_2.CO \\ \vdots \\ CH:C.CH_3 \end{matrix}$. *V.* Im Holztheeröl (LOOFT, *A.* **275**, 372; BOUVEAULT, *C. r.* **125**, 1184). Zur Abscheidung aus demselben stellt man das Oxim dar. — Scharf gewürzhaft riechendes Oel. Kp: 157°. D^{16}: 0,9808. n^{15}: 1,4762. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Bernsteinsäure. Bei der Reduction mit Natrium in ätherischer Lösung entstehen Methylcyclopentanol(2) (S. 83) und das Pinakon $C_{12}H_{18}O_2$ (S. 97). Die Natriumdisulfitverbindung wandelt sich beim Stehen rasch in das Dinatriumsalz einer Säure $C_{12}H_{20}O_8S_2$ (s. u.) um.

Säure $C_{12}H_{20}O_8S_2$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man die $NaHSO_3$-Verbindung des 1-Methylcyclopenten(1)-ons(3) eine kurze Zeit lang stehen lässt (LOOFT, *A.* **275**, 377). — Syrup. — $Na_2.C_{12}H_{18}O_8S_2 + H_2O$. Grosse Säulen (aus Wasser). Löslich in

Alkohol. — $Ba.C_{12}H_{18}O_8S_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln. $Ag_2.C_{12}H_{18}O_8S_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

3) ***1-Methylcyclopenten(1)-on(3)*** $\begin{matrix}CH_3.C.CH_2\\ \ddot{C}H.CO\end{matrix}\!>\!CH_2$.

2, 4, 4 - Trichlor - 5 - Imino - 1 - Methylcyclopenten(1) - on(3) $C_6H_4ONCl_3$ = $\begin{matrix}CH_3.C.C(NH)\\ \ddot{C}Cl—CO\end{matrix}\!>\!CCl_2$. *B.* Beim Uebergiessen von in Wasser vertheilter Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure (S. 258), unter Kühlung, mit verdünntem Ammoniak (ZINCKE, *B.* **26**, 324). Man fällt durch Essigsäure. – Feine Nadeln. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol. Schmelzp.: 187,5° (Z., FUCHS, *B.* **26**, 1677). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht die Säure $CHCl_2.CO.CCl:C(CH_3).CO_2H$ (S. 257, Z. 5 v. o.). Chlor erzeugt das Imidchlorid $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl:NH$ (s. u.).

Imidchlorid $C_6H_4ONCl_5 = CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl:NH$. *B.* Beim Sättigen von 2,4,4-Trichlor-5-Imino-1-Methylcyclopenten(1)-on(3), (s. o.) vertheilt in 10 Thln. Eisessig, mit Chlor (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1678). — Grosse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Kalte Natronlauge erzeugt Trichloracetyl-β-Chlormethacrylsäureamid.

4) ***Pentachlor-1-Methyl-Cyclopentenone(2) von ungewisser Stellung der Doppelbindung*** $C_6H_3OCl_5 = C_5Cl_5(CH_3)O$.

a) ***Flüssige Verbindung, α-Verbindung.*** *B.* Aus Methylpentachlor-r-Pentenoxycarbonsäure(1:2) (S. 258) durch Chromsäure und, mit dem isomeren β-Keton gemischt, aus dem 1-Methyl-Pentachlor-Cyclohexen(3)dion(5,6) (S. 540) durch Chlorkalk (PRENNTZELL, *A.* **296**, 189). — Schwach gelbliches Oel von campherähnlichem Geruch. Kp_{40-45}: 155° bis 156°. D^{19}: 1,610. Giebt ein Anilid $C_5Cl_4(NH.C_6H_5)(CH_3)O$ und mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{18}H_{15}ON_4Cl$. Durch Natronlauge wird es in β-Methyltetrachlorbutincarbonsäure (S. 209) verwandelt.

Phenylhydrazinverbindung $C_{18}H_{15}ON_4Cl = C_5Cl(CH_3)(N_2HC_6H_5)_2O$. *B.* Aus den Componenten in kalter alkoholischer Lösung (PRENNTZELL, *A.* **296**, 191). — Kleine, hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 202°. In den meisten Mitteln schwer löslich.

b) ***Krystallisirte Verbindung, β-Verbindung.*** *B.* Aus 1-Methyl-2,3-Diketopentachlor-r-Hexen durch Chlorkalk neben dem isomeren flüssigen α-Keton (s. o) (P., *A.* **296**, 192). — Wasserhelle Krystalle aus Aether + Benzin. Schmelzp.: 91°. Giebt mit Phenylhydrazin eine rothe, bei 97° schmelzende Verbindung.

5) ***Pentachlor-1-Methyl-Cyclopentenone(3) von ungewisser Stellung der Doppelbindung*** $C_6H_3OCl_5 = C_5Cl_5(CH_3)O$.

a) ***Flüssige Verbindung, α-Verbindung*** $\begin{matrix}CH_3.C\ \ CCl_2\\ \ddot{C}Cl.CCl_2\end{matrix}\!>\!CO$ oder $\begin{matrix}CH_3.CCl.CCl_2\\ \dot{C}Cl:CCl\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus Methylpentachlor-r-Pentenoxycarbonsäure ($CH_3:OH$ = 1:3) (S. 258, Nr. 12) durch Chromsäure (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 167). — Hellgelbes Oel. Kp_{35}: 160—165°. D^{15}: 1,608.

Verbindung $C_6H_5ONCl_4$. *B.* Aus α-Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(3) durch Einwirkung von NH_3 in Benzollösung (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 167). — Kleine Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 137°.

b) ***Krystallisirte Verbindung, β-Verbindung*** $\begin{matrix}CH_3.CCl.CCl_2\\ \dot{C}Cl:CCl\end{matrix}\!>\!CO$ oder $\begin{matrix}CH_3.C\ \ CCl_2\\ \ddot{C}Cl.CCl_2\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Methylpentachlor-Cyclohexendion(4,5) (S. 540) durch Chlorkalk neben dem flüssigen (α)-Keton (s. o.) und einer Säure (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 168). — Grosse, monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 92°. In allen Mitteln ausser Wasser leicht löslich. NaOH wirkt verharzend, ebenso NH_3 in alkoholischer Lösung. Reagirt mit Phenylhydrazin unter Bildung einer Verbindung $C_{18}H_{15}ClN_4O$ (s. o.). Lagert Cyanwasserstoff an.

Phenylhydrazinverbindung $C_{18}H_{15}ON_4Cl$ = (Pyrazolidonderivat?) $C_5Cl(N_2HC_6H_5)_2(CH_3)O$. *B.* Aus β-Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(3) durch Phenylhydrazin (B., FR., *A.* **296**, 170). — Dunkelrothe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 200°. In Alkohol, Eisessig und Aceton schwer löslich, leichter in Benzol.

6) *Derivate des* ***Cyclohexenons*** *s. Hptw. Bd. III, S. 110.*

3. * Ketone $C_7H_{10}O$ (*S. 1012*).

2) ***1-Methyl-Cyclohexen(1)-on(5)*** $CH_3.C<^{CH.CH_2}_{CH_2.CO}>CH_2$. *B.* Aus Holztheeröl durch Verwandlung in Oxim und Spaltung desselben gewonnen (Béhal, *C. r.* **125**, 1036; **126**, 46; D.R.P. 99 255; *C.* **1898** II, 1232). — Schmelzp.: 12°. Kp: 192°. D^0: 0,9866. Ziemlich löslich in Wasser. Schmeckt bitter. Addirt Brom. Giebt mit Jod und Alkali kein Jodoform, bildet keine Disulfitverbindung, wird beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 150° nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Essigsäure und Lävulinsäure. Sein Oxim schmilzt bei 121,5°, die Benzoylverbindung desselben bei 167°.

3) ***Tetrachlor-1,3-Dimethyl-Cyclopentenone(5) von ungewisser Stellung der Doppelbindung*** $C_7H_6OCl_4 = C_5Cl_4(CH_3)_2O$.

a) ***Flüssige Verbindung, α-Verbindung*** $\begin{matrix} CCl:C(CH_3) \\ | \quad\quad >CO \\ CH_3.CCl.CCl_2 \end{matrix}$?. *B.* S. unten das isomere β-Keton. Wurde nicht ganz rein gewonnen, da sich das krystallinische Keton nicht vollkommen entfernen lässt (Francke, *A.* **296**, 209). — Oel. Kp_{30}: 135°. Liefert bei der Spaltung mit Alkali Dimethyltrichlorbutincarbonsäure (S. 210).

b) ***Krystallisirte Verbindung, β-Verbindung*** $\begin{matrix} CCl_2.CCl(CH_3) \\ \cdot \quad\quad >CO \\ CH_3.C= \quad CCl \end{matrix}$?. *B.* Entsteht aus 1-3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexendion(4,5) (S. 540) durch Chlorkalk neben dem flüssigen Keton, von dem es durch Ausfrieren befreit wird (Francke, *A.* **296**, 208). — Grosse, monokline Krystalle aus Benzol beim Verdunsten. Schmelzp.: 60°. Verflüchtigt sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt gut charakterisirte Verbindungen weder mit Alkali, noch mit NH_3, noch mit HCN.

4) ***1-Methyl-Cyclohexen(1)-on(3)*** $CH_3.C<^{CH-CO}_{CH_2.CH_2}>CH_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 111 und Spl. dazu.*

4. * Ketone $C_8H_{12}O$ (*S. 1012*).

1) ****1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3)-on(5)*** (*S. 1012*). *Das im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Keton hat die Constitution* $CH_3.CH<^{CH_2.C(CH_3)}_{CH_2.CO}>CH$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 1 Thl. Aethylidendiacetessigester (S. 419) mit 10 Thln. Schwefelsäure von 20% (Knoevenagel, Klages, *A.* **281**, 111). Bei 30-stdg. Kochen von 10 g Aethylidenbisacetondicarbonsäureester (S. 451) mit 200 g Schwefelsäure von 20% (Kn., *A.* **288**, 357). Aus Diacetyldihydrocollidin (Spl. zu Bd. IV, S. 102) oder Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 90) durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (Kn., Ruschhaupt, *B.* **31**, 1032). Aus Dihydrocollidindicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 94) durch siedende Kalilauge (Cohnheim, *B.* **31**, 1035). — Kp: 211° (Kn., Kl.); 208—210° (C.). Reduction durch Natrium und feuchten Aether: Kn., *A.* **297**, 180. Liefert mit PCl_5 Chlordihydroxylol (Spl. zu Bd. II, S. 19). Absorbirt sehr heftig Brom unter Bildung eines Dibromids, das leicht in HBr und m-Xylenol zerfällt. Polymerisirt sich durch Kochen mit 70%iger Kalilauge zu Bis-Dimethyl-Cyclohexenon (s. u.) (Kn., Reinecke, *B.* **32**, 423). Liefert mit Benzaldehyd und Kalilauge ein Keton $C_{15}H_{16}O$. Mit Ammoniumformiat entsteht bei 230° Tetrahydro-s-Xylidin (Hptw. Bd. IV, S. 51). — Das Semicarbazon schmilzt bei 179—180° (Kn., *A.* **297**, 165), das Phenylhydrazon bei 76—78°. Durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin entsteht ein Oxaminooxim (s. Spl. zu Bd. I, S. 1032) (Harries, Matfus, *B.* **32**, 1340).

Bis-Dimethyl-Cyclohexenon $C_{16}H_{24}O_2$ = [Strukturformel: Ring 1: CH, $H_3C.C$, H_2C, $CH_3.CH$, CH_2, C(OH); verbunden mit Ring 2: HC, $CH.CH_3$, CH_2, $C.CH_3$, CH, OC] ? *B.* Durch Kochen von Methylaminocrotonsäureäthylester, Aethylidenacetessigester, Aethylidenbisacetessigester, 3,5-Dimethyl-4,6-Dicarboxäthyl-Δ_2-Keto-r-Hexen (Hptw. Bd. II, S. 1930) oder 1,3-Dimethyl-Cyclohexenon(5) (s. o.) mit 70%iger Kalilauge (Knoevenagel, Reinecke, *B.* **32**, 421). — Blättchen aus verdünntem Alkohol; büschelförmige Nadeln aus Ligroïn; grosse Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 113°. Kp_{11}: 185—188°. Kp_{758}: 258—262° unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in heissem Aether, $CHCl_3$ und Benzol, in conc. Salzsäure mit goldgelber Farbe löslich; reducirt alkalische $KMnO_4$-Lösung bei

Zimmertemperatur. Mit Semicarbazid entstehen Krystalle vom Schmelzp.: 212°. Bleibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert.

Bis-Dimethyl-Cyclohexenon-Oxim $C_{16}H_{25}O_2N$ (oder $C_{16}H_{23}ON$?) = $C_{16}H_{24}O:N.OH$. Gelbliche, radial-strahlige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in $CHCl_3$, löslich in Aether, Ligroïn und Alkohol, unlöslich in Wasser (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 423).

3) ****Tanacetophoron*** (*S. 1012*), ***1-Methoäthyl-Cyclopenten(1)-on(3)***
$CO<\begin{matrix}CH:C.CH(CH_3)_2\\ \cdot\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* {Bei der Destillation von α-Tanacetogendicarbonsäure} (Hptw. Bd. II, S. 1732 u. Spl. dazu) {mit Natronkalk (SEMMLER, *B.* **25**, 3350)}. — $KMnO_4$ erzeugt 2-Methyl-Hexanon(3)-Säure(6) (S. 245) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 439).

4) ***Keton*** $C_8H_{12}O$. *B.* Aus Holztheeröl neben dem Keton $C_7H_{10}O$ (S. 524, Z. 2 v. o) (KESTNER & CIE., D.R.P. 99 255; *C.* **1898** II, 1232). — Nicht krystallisirendes Oel. Kp: 192° bis 193°. D°: 0,9539. Riecht nach Pfefferminz. Verbindet sich nicht mit Bisulfit. Nimmt Brom auf. Das Oxim schmilzt bei 102°, das Benzoylderivat des Oxims bei 128—129°.

5) ***Granatal*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 53.*

5. *Ketone $C_9H_{14}O$ (*S. 1012—1014*).

1) ****Phoron, 2,6-Dimethyl-Heptadiën(2,5)-on(4)*** $(CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$ (*S. 1012*). *Ueber das bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Aceton entstehende Keton siehe unter Isophoron S. 526.* Bei der Reduction des Phorons mit Natriumamalgam entsteht Desoxyphoron (S. 529) neben anderen Producten (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 321). Durch Einwirkung von NH_3 unter Vermeidung von Erwärmung entsteht Triacetondiamin (S. 501—502) (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 98 705; *C.* **1898** II, 951). Beim Schütteln mit primären Basen entstehen Alkylderivate des Triacetonamins. Mit Aethylendiamin entstehen Aceton und Aethylen-2,4-Aminoimino-2-Methylpentan $CH_3.C_5H_8<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C_2H_4$ (Hptw. Bd. IV, S. 483). Einwirkung von Guanidin und Benzamidin: W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3171. Phoron giebt mit Hydroxylamin in absolut alkoholischer, kalter Lösung das Dihydroxylaminoderivat $(CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.CO.CH_2.C(NH.OH)(CH_3)_2$, in Gegenwart von Natriumäthylat das Triacetonhydroxylamin (s. Spl. zu S. 1033) (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2726). Phoron zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in wenig Aceton, H_2O, Pseudocumol und Mesitylen. Beim Kochen des HCl-Additionsproductes mit Alkohol und KCN entsteht Phoronsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 772). Phoron vereinigt sich in wässerig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von NaOH mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2267).

***Desoxyphoron** $C_{18}H_{28}O$ (*S. 1013*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Siehe darüber Spl. zu Bd. I, S. 1014.*

***Xyliton** $C_{12}H_{18}O$ (*S. 1013*) = $CH_3.C<\begin{matrix}CH.C(CH_3)_2\\ CH_2.CO\end{matrix}>C:C(CH_3)_2$ oder

$CH_3.C<\begin{matrix}CH \text{---} C(CH_3)_2\\ C[:C(CH_3)_2].CO\end{matrix}>CH_2$. *B.* Bei der Condensation des Acetons mit Natriumäthylat. Aus den Fractionen vom Kp_{15-16}: 120—130° durch Destilliren oder durch das Semicarbazon gewonnen (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 203, 227). — Ziemlich schwerflüssiges, gelbliches Oel. Kp_{14}: 120—122°. Addirt Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung, nicht HBr. Wird durch $KMnO_4$ zu CO_2, Essigsäure, a-Dimethylbernsteinsäure (S. 295) und einer Säure vom Kp_{14}: 200—225° oxydirt.

2) ****Campherphoron*** (*S. 1013*). Constitution: $\begin{matrix}CH_3.CH\text{---}CO\\ \cdot\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>C:C(CH_3)_2$ (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1343; vgl. auch BREDT, ROSENBERG, *A.* **289**, 9). {*B.* Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, LIÈS, *A.* **72**, 293).} Man destillirt im Vacuum (KERP, *A.* **290**, 143). — Kp_{15}: 85—90° (K.) Bei der Reduction mit Natrium + Aether entsteht Camphorol (S. 87) und das Campherphoronpinakon (S. 97). Campherphoron addirt schweflige Säure bei längerem Stehen zu einer Sulfonsäure, aus der bei der Wasserdampfdestillation nicht Campherphoron zurückgebildet wird, sondern β-Campherphoron (S. 526) (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 231). Liefert mit Hydroxylamin Oxaminodihydrocampherphoron (Spl. zu Bd. I, S. 1033) (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1343). Bei der Destillation mit P_2O_5 entsteht Pseudocumol.

Dihydrocampherphoronsulfonsäure $C_9H_{16}O_4S$. *B.* Als Baryumsalz durch Barytwasser aus der Lösung, die beim 14-tägigen Behandeln von Campherphoron mit SO

und Wasser entsteht (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 232). — Giebt bei der Wasserdampfdestillation β-Campherphoron (s. u.). — $Ba(C_9H_{15}O.SO_3)_2 + 2H_2O$. Hübsche Krystalle, aus Alkohol durch Aether gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

9) ***β-Campherphoron*** $C_9H_{14}O$. *B.* Aus Dihydrocampherphoronsulfonsäure (s. o.) bei der Wasserdampfdestillation (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 233). — Farblose Flüssigkeit von Campherphorongeruch. Kp_{14}: 79—80°. Giebt mit Benzaldehyd ein flüssiges Condensationsproduct vom Kp_{14}: 200—205°.

10) ***Isocampherphoron*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CH_2\\ CH_3.C:CH.CO\end{matrix}$ (nach TIEMANN). *B.* Durch Destillation der Trimethylheptanoldisäure (?, (S. 370), des Oxydationsproductes der β-Campholensäure, für sich oder mit Wasserdampf (TIEMANN, *B.* **30**, 249). — Kp_{13}: 97—99°. Kp_{760}: 217°. D^{20}: 0,9424. n_D: 1,48458. Tauscht bei Einwirkung von Hydroxylamin nicht nur das Sauerstoffatom aus, sondern addirt noch 1 Mol.-Gew. $NH_2(OH)$. Giebt bei vorsichtiger Oxydation Dimethylhexanonsäure, bei stärkerer Oxydation a-Dimethylglutarsäure, mit alkalischer Bromlösung reichlich $CHBr_3$ bezw. CBr_4.

11) ***Isophoron, Isoacetophoron*** $(CH_3)_2C\langle\begin{matrix}CH_2.C.CH_3\\ CH_2.CO\end{matrix}\rangle CH$ oder $(CH_3)_2C\langle\begin{matrix}CH:C.CH_3\\ CH_2.CO\end{matrix}\rangle CH_2$? (vielleicht nicht einheitlich). *B.* Entsteht (neben Mesityloxyd [S. 515] und Mesitylen) aus Aceton durch Condensation mittels Calciumoxyd oder Natriumäthylat (vgl. FITTIG, *A.* **110**, 35; BREDT, RÜBEL, *A.* **289**, 10; **299**, 160). — *Darst.* Aceton (1 Liter) lässt man mit noch alkoholhaltigem Natriumäthylat (aus 70 g Natrium) 10 Tage stehen; dann trocknet man und destillirt im Vacuum. Fraction 30—50° (bei 15-16 mm) enthält Mesityloxyd, 90—110° Isophoron, 120—130° Xyliton. Trennung von Mesityloxyd durch schweflige Säure, mit welcher sich dies in 20 Stunden, Isophoron erst in 14 Tagen verbindet. Ausbeute: 14% des Acetons (KERP, *A.* **290**, 137; KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 194). Durch Condensation von Mesityloxyd mit Acetessigester mittels Natriumalkoholat und Verseifung des Condensationsproductes mit kochender 20%iger Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 185):

$$\begin{matrix}CH_3\\ CO.CH_2\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ CO.CH\\ C(CH_3)_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3 & \begin{matrix}CH_3\\ CO.CH_2\end{matrix}\\ CO & CH.C(CH_3)_2\\ & CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_2H_5.OH + CO_2 + \begin{matrix}CH:C(CH_3).CH_2\\ CO.CH_2 \quad C(CH_3)_2\end{matrix}.$$

— Kp_{17}: 98°. Kp_{760}: 213—214° (corr.). D^{18}_4: 0,9228. n_D: 1,4766 (KN.). Kp_{16}: 98° bis 100° (K., M.). Fast unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Bisulfitlösung. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht 1. eine Säure $C_9H_{14}O_4$ vom Schmelzp.: 100°; 2. eine flüssige Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$; 3. ein δ-Lacton $C_8H_{12}O_2$; 4. a-Dimethylbernsteinsäure. (In geringer Menge eine Säure $C_7H_{12}O_4$ vom Schmelzp.: 53° und eine Säure vom Schmelzp.: 157°) (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 160). Die Oxydation, mit KOBr begonnen und mit $KMnO_4$ zu Ende geführt, liefert a-Dimethylbernsteinsäure und eine Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Schmelzp.: 102—103° (K., M., *A.* **299**, 194). Bei der Reduction mit Natrium + Aether entsteht Dihydroisophorol (S. 85) und das Pinakon $C_{18}H_{34}O_2$ (S. 97, Z. 1 v. o.). Isophoron addirt ein Mol. Brom, ein Mol. H_2SO_3, schwierig Bromwasserstoff. Sein Semicarbazon schmilzt bei 186° (KN.). Isophoron verbindet sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Durch Destilliren mit Ammoniumformiat entsteht die Formylverbindung des Dihydroisophorylamins (Spl. zu Bd. I, S. 1146).

Isoacetophoronbibromid $C_9H_{14}OBr_2$. *B.* Aus den Componenten in Eisessiglösung (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 214). — Leicht zersetzliches Oel.

1,1,3-Trimethyl-Cyclohexanon(5)-Sulfosäure(3) $C_9H_{16}O_4S$ = $CH_3.C(SO_3H)\langle\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)_2\\ CH_2.CO\end{matrix}\rangle CH_2$. *B.* Aus Isoacetophoron durch 14-tägiges Behandeln mit SO_2 und Wasser (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 215). — $C_9H_{15}O.SO_3Na$. Weisse Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_{15}O.SO_3)_2 + 2H_2O$. Schöne Krystalle aus Wasser durch Alkohol.

12) ***Camphenylon*** $\begin{matrix}CH_3.C — CH_2\\ CO\\ (CH_3)_2C — C.CH_3\end{matrix}$ (WAGNER) = $\begin{matrix}CH_3.C — CH_2.CH_2\\ CO\\ (CH_3)_2C — CH\end{matrix}$ (JAGELKI).
B. Bei der Oxydation von Camphen (Hptw. Bd. III, S. 533) oder Camphenglykol (S. 96) durch $KMnO_4$ (W., *Ж.* **28**, 76). Bei der Oxydation des Camphens mit verdünnter Salpetersäure (J., *B.* **32**, 1499). Durch Einwirkung von nitrosen Dämpfen auf Camphen bei 0° (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 887). Aus Camphenylnitrit (Spl. zu Bd. III, S. 535) durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder durch mehrstündiges Erhitzen mit conc. wässeriger oder alkoho-

lischer Kalilauge (J.). Bei der Oxydation von Camphenylsäure (S. 260) durch Chromsäuregemisch (W.) oder durch Behandeln der Camphenylsäure mit feuchtem Bleioxyd und Wasserdampf (MAJEWSKI, WAGNER, Ж. 29, 125; C. 1897 I, 1056). — Schmelzp.: 38°. Kp_{14}: 75° (J.). Kp_{738}: 195° (M., W.). Flüchtig mit Wasserdämpfen. Besitzt starken Camphergeruch, ist sehr beständig. Beim andauernden Erwärmen mit 30%iger Salpetersäure oxydirt es sich zu einer gelben, mit Wasserdampf flüchtigen Säure, Oxalsäure, und einer nicht flüchtigen Säure (Schmelzp.: 114°). — Oxim $C_9H_{15}ON$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 104,5—106° (W.), 105—106° (J.).

13) ***Fenchocamphoron*** $\begin{matrix} CH_2.CH \\ | \\ CH_2.CH \end{matrix} > C(CH_3)_2 \begin{matrix} CO \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$? a) ***Rechtsdrehende Modification, D-d-Fenchocamphoron.*** *Darst.* Durch Oxydation von D-l-oxyfenchensaurem Kalium (S. 260) mit $KMnO_4$ (WALLACH, *A.* 300, 315). — Weisse, sehr leicht flüchtige Masse, welche sehr grosse Aehnlichkeit mit Campher zeigt. Schmelzp.: 109—110°. Kp: 202°. $[\alpha]_D$: +14,64° in 10%iger ätherischer Lösung (W., *A.* 302, 384). Wird durch Natrium in Alkohol bei Gegenwart von Wasser zu Fenchocamphorol (S. 87) reducirt, durch Erhitzen mit Salpetersäure zu einer Säure $C_9H_{14}O_4$ (neben anderen Säuren) oxydirt.

b) ***Linksdrehende Modification, D-l-Fenchocamphoron.*** *Darst.* Durch Oxydation von D-d-Oxyfenchensäure in saurer Lösung (WALLACH, *A.* 302, 384). — Schmelzp.: 62—63°. Kp: 201—202°. $[\alpha]_D$: —16,69° in ätherischer Lösung. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

14) ***Keton*** $C_9H_{14}O$. *B.* Aus Methylcyclopentanon(3), Aceton und Natriumäthylat (WALLACH, *B.* 29, 1601). — Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N.OH$. Schmelzp.: 85—87° (W.).

15) ***Keton*** $C_9H_{14}O$. *B.* Findet sich unter den Einwirkungsproducten von Natrium und Wasser auf Aceton (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 380). — Flüssig. Kp: 220—230° (nicht unzersetzt). Kp_4: 129—133°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. — Oxim $C_9H_{15}ON$. Krystallisirt (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Kp_4: 155—160° (T.).

6. * Ketone $C_{10}H_{16}O$ (*S. 1014*).

3) ***1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclohexen(6)-on(5)*** $CH_3.C \begin{matrix} \diagup CH \text{———} CO \\ \diagdown CH_2.CH[CH(CH_3)_2].CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Thl. Isobutylidendiacetessigester (S. 421) mit 10 Thln. Kalilauge von 20% (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 329). Bei 30-stdg. Kochen von 10 g Isobutylidenbisacetondicarbonsäureester (S. 451) mit 200 g Schwefelsäure (von 20%) (KN., *A.* 288, 357). — Mentholartig riechendes Oel. Kp: 244°. Kp_{18}: 128°. Kp_{15}: 124°. Kp_{30}: 141°. Kp_{45}: 150°. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Liefert ein Dibromid, das in s-Carvacrol übergeführt werden kann. — Das Semicarbazon schmilzt bei 166—167° (KN., *A.* 297, 173). Giebt ein sehr unbeständiges Phenylhydrazon, das bei ca. 60° schmilzt (KN., *A.* 297, 147).

4) ***1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexen(1)-on(3)*** $CH_3.C \begin{matrix} \diagup CH{-}CO \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \diagup \end{matrix} CH.C_3H_7$. *B.* Durch Destillation von 1-Methyl 4-Methoäthylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4) (S. 267) (CALLENBACH, *B.* 30, 644). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 217—219°.

5) ***1,1,2-Trimethyl-3-Aethanoyl-Cyclopenten(2), Isolauronolsäuremethylketon*** $\begin{matrix} (CH_3)_2C \quad C(CH_3) \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \gg C.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf 1,1,2-Trimethylcyclopenten(2) (S. 28, Nr. 7, 7) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BLANC, *Bl.* [3] 19, 704; *A. ch.* [7] 18, 243). 2 Mol.-Gew. Isolauronolsäurechlorid (S. 212) werden mit 1 Mol.-Gew. Zinkmethyl in wasserfreiem Aether behandelt (BL., *C. r.* 124, 624). Durch Kochen von Isolauronolylessigsäureäthylester $C_8H_{13}.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit verdünnter Schwefelsäure (BL., *A. ch.* [7] 18, 239). — *Darst.* Man lässt Zinkmethyl auf das Chlorid der Isolauronolsäure einwirken (Ausbeute: 60%) (BL., *A. ch.* [7] 18, 239). — Campherartig riechende, farblose Flüssigkeit. Kp: 200—202°. D^{14}: 0,9404. n_D^{15}: 1,4740. Unlöslich in Wasser, leicht flüchtig mit Wasserdampf.

6) ***Cyclopentanon-Pinakolin (1-Tetramethylen-Cyclohexanon(2))*** $\begin{matrix} CH_2. \\ \vdots \\ CH_2. \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CO.CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Cyclopentanon-Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure (MEISER, *B.* 32, 2055). — Oel. $Kp_{19,5}$: 105—108°. Kp_{760}: 225° bis 227° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und

Aether. Flüchtig mit Wasserdampf. Riecht intensiv nach Pfefferminz. Entfärbt Brom und $KMnO_4$. Wird von Salpetersäure zur Cyclopentan-1-Buttersäure-1-Carbonsäure (S. 346) oxydirt.

7) ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 15 g Nitrosomenthen (Spl. zu Bd. II, S. 19) mit 30 ccm conc. Salzsäure + 30 ccm Wasser (RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 771). — Oel. Kp: 206—208°. D^{20}: 0,915. $[\alpha]_D$: —1,317°. Verbindet sich direct mit 2 Mol.-Gew. Schwefelwasserstoff.

Dihydrosulfid $C_{10}H_{16}O.2H_2S$. *B.* Man leitet H_2S in ein Gemisch aus 1 Vol. Keton und 4 Vol. Alkohol, fügt conc. Ammoniak hinzu und lässt 12 Stunden stehen (R., K., *Am.* **18**, 772). — Krystalle. Schmelzp.: 206—208°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$.

6a. 1-Methyl-3-Methopropylcyclohexen(6)-on(5) $C_{11}H_{18}O$ = CH_3.

$C\langle^{CH\text{———}CO}_{CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CH_2}$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Isovalerylidendiacetessigester (S. 421) (bezw. analog aus seinen Condensationsproducten) mit 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in 8 Thln. Wasser oder Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 336). Beim Kochen von Isovalerylidenbisacetondicarbonsäureester (S. 451) mit Schwefelsäure von 20% (KN., *A.* **288**, 359). — Oel. Kp_{22}: 146—148°. Kp_{15}: 140—141°. Kp_{10}: 130°. Addirt 2 Atom-Gew. Brom. Beim Erhitzen des Dibromids auf 120° hinterbleibt 1,3,5-Methylisobutylphenol.

7. *Ketone $C_{12}H_{20}O$ (*S. 1014*).

2) ***1,1,2,2,4-Pentamethyl-3-Aethanoyl-Cyclopenten(3), Desoxymesityloxyd*** $(CH_3)_2C—CH_2$ | $>C.CH_3$. $(CH_3)_2C—C.CO.CH_3$. *B.* Bei der Reduction von Mesityloxyd (S. 515) (BAEYER, *A.* **140**, 299; HARRIES, HUEBNER, *A.* **296**, 308). — *Darst.* Man trägt 3%iges Natriumamalgam in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser ein und fällt nach einigen Tagen mit Wasser (CLAISEN, *A.* **180**, 7). Man lässt 10 g Mesityloxyd, gelöst in 25 ccm absolutem Aether, mit 30 g Aluminiumamalgam 1 Stunde lang stehen, filtrirt und kocht den Rückstand wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, und der Rückstand fractionirt (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 387). — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Kp: 210—230° (H., H.). Geruch nach Campher und Pfefferminze. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel, bleibt bei Einwirkung von Brom und Natronlauge grösstentheils unverändert. Giebt mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$ (?) u. a.

8. Ketone $C_{13}H_{22}O$.

1) ***1-Methyl-3-Hexylcyclohexen(6)-on(5)*** $CH_3.C\langle^{CH\text{———}CO}_{CH_2.CH(C_6H_{13}).CH_2}$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Oenanthylidendiacetessigester (S. 421) mit 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in 8 Thln. Wasser oder Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 344). Beim Kochen von Oenanthylidenbisacetondicarbonsäureester (S. 451) mit Schwefelsäure von 20% (KN., *A.* **288**, 360). — Kp_{22}: 166—168°. Kp_{16}: 159°. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 120° entsteht 1,3,5-Methylhexylphenol.

2) ***Dihydro-Pseudojonon*** $C_{13}H_{22}O$. *B.* Aus Citronellal (Hptw. Bd. III, S. 474) und Aceton beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 75120, *Frdl.* **III**, 891). — Oel. Kp_{21}: 153—156°.

3) ***Dihydrojonon*** $C_{13}H_{22}O$. *B.* Durch Digeriren von Dihydropseudojonon (s. o.) mit 3%iger Schwefelsäure (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 75120, *Frdl.* **III**, 891). — $Kp_{23,5}$: gegen 136°. Riecht blumenartig.

9. Keton $C_{14}H_{24}O$.

Keton $C_{14}H_{23}OCl = CH_3.C_6H_9Cl.C_5H_8(CH_3).CO$ (?). *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in 1-Methylcyclohexanon(3) (S. 517) (WALLACH, *B.* **29**, 1595) oder beim Schütteln desselben mit concentrirter, wässeriger Salzsäure (W., *B.* **32**, 3338). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 90°.

Keton $C_{14}H_{23}OBr$. *B.* Beim Einleiten von HBr in 1-Methylcyclohexanon(3) (WAL-

LACH, *B.* **29**, 1595). Bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexanon (W., *B.* **32**, 3340). — Schmelzp.: 90—91°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht das Bicyclo-Methylhexen-Methylhexanon (s. u.).

D. *Ketone $C_nH_{2n-6}O$ (*S. 1014*).

Halogenderivate des Cyclohexadiënons C_6H_6O *s. Hptw. Bd. III, S. 111—112.*

1,1-Dimethyldichlorcyclohexadiënon(2 oder 4) $C_8H_8OCl_2$ = *Filicinsäuredichlorid*, s. S. 543.

Ketone $C_{10}H_{14}O$.

1) ***Bicyclopentenpentanon*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.C & -C.CO- \\ CH_2.CH_2 & CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Entsteht neben Tricyclodipentenpentanon (Spl. zu Bd. III, S. 167) bei eintägigem Stehen von Cyclopentanon (S. 515) mit einer conc. Natriumäthyllösung oder mit Salzsäure (WALLACH, *B.* **29**, 2963). — Flüssig. Kp: 253—254°. Kp_{12}: 117—119°. D: 1,0176. n_D^{20}: 1,52095.

2) ***Carvon*** *s. Hptw. Bd. II, S. 768 (Carvol) und Hptw. Bd. III, S. 112.*

3) ***Isocarvon*** *s. Hptw. Bd. III, S. 114.*

4) ***Eucarvol*** *s. Hptw. Bd. II, S. 769.*

Derivate des Methylencamphers $C_{11}H_{16}O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 114.*

Ketone $C_{12}H_{18}O$.

1) ***Bicyclo-Methylpenten-Methylpentanon*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ CH_3.CH.CH_2\end{matrix}\rangle C:C\left\langle\begin{matrix}C_5H_5(CH_3)^{[1]}_{[3]} \\ CO\end{matrix}\right\rangle$.

B. Aus 1-Methylcyclopentanon(3) (S. 516) und Natriumäthylat (WALLACH, *B.* **29**, 2965). — Oel. Kp_{13}: 127°.

2) ***Xyliton*** *s. Hptw. Bd. I, S. 1013.*

Ketone $C_{13}H_{20}O$.

1) ***Iron*** *s. Hptw. Bd. III, S. 116.*

2) ***Pseudoionon*** *s. Hptw. Bd. III, S. 117.*

3) ***Ionen*** *s. Hptw. Bd. III, S. 117.*

Bicyclo-Methylhexen-Methylhexanon $C_{14}H_{22}O = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH(CH_3).CH_2\end{matrix}\rangle C:C\left\langle\begin{matrix}C_4H_7(CH_3)^{[1]}_{[3]} \\ CO\end{matrix}\right\rangle$.

B. Beim Behandeln der Ketone $C_{14}H_{23}OCl$ (bezw. $C_{14}H_{23}OBr$) [erhalten aus 1-Methylcyclohexanon(3) und HCl (bezw. HBr)] (s. o.) mit Natriumäthylat (WALLACH, *B.* **29**, 1595). Aus 1-Methylcyclohexanon(3) durch Einwirkung von Natriumäthylat (W., *B.* **29**, 2966) oder von Säuren (W., *B.* **32**, 3338). — Oel. Kp_{10}: 143—144°. D^{20}: 0,9635. n_D: 1,4955 bei 20°.

Di-Methylheptenon $C_{16}H_{26}O = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):C(CO.CH_3).CH_2.CH:C(CH_3)_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigester und Methylheptenon (S. 518) (LÉSER, *C. r.* **127**, 763). — Kp_{16}: 172—174°.

Da. Keton $C_nH_{2n-8}O$.

Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O = \begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.C.CH:C(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2C \quad\quad C.CO.CH:C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Phoronlösung (S. 525) mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Phorontetrabromid (Hptw. Bd. I, S. 1013) (CLAISEN, *A.* **180**, 9). Durch Reduction von Phoron mit 2,5%igem Natriumamalgam (HARRIES, HUEBNER, *A.* **296**, 321). — Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Sublimirbar. Lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Hydroxylaminverbindung $C_{18}H_{31}O_2N$. *B.* Aus Desoxyphoron und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (HARRIES, HUEBNER, *A.* **296**, 322). — Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroleumäther. Reducirt beim Erwärmen FEHLING'sche Lösung. Regenerirt bei ganz kurzem Kochen mit 25%iger Schwefelsäure das Desoxyphoron.

Desoxyphoronpinakon $C_{36}H_{58}O_2$. *B.* Aus Desoxyphoron durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung neben einer Verbindung vom Schmelzp.: 22—23° und Kp_{10}: 122° (HARRIES, HUEBNER, *A.* **296**, 323). — Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

E. *Ketone (Diketone) $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 1014—1021*).

B. 2,3-Diketone von der Form $CH_3.CO.CO.R$ entstehen beim Erwärmen der 2-Ketone $CH_3.CO.CH_2.R$ mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 233).

Verwendung von β-Diketonen zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbwerke, D.R.P. 98 761, 99 381, 100 612, 100 781; *C.* **1898** II, 949, 1231; **1899** I, 717.

1) ****Diacetyl, Butandion*** $C_4H_6O_2 = CH_3.CO.CO.CH_3$ (*S. 1015*). *B.* Beim Erwärmen von Methyläthylketon mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 238). Bei allmählichem Eintragen von 1,5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ (gelöst in Wasser) in die siedende Lösung von 1 Thl. Tetrinsäure (S. 254) in 8 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser) (WOLFF, *A.* **288**, 27). Lässt sich (mit geringer Ausbeute) aus Acetaldehyd erhalten, indem man das Phenylhydrazon desselben durch Stehenlassen in essigsaurer Lösung oder Oxydation mit HgO in Diacetylosazon (Hptw. Bd. IV, S. 780) überführt und letzteres mit conc. Salzsäure destillirt (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2124). — Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* **24** I, 161; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Liefert mit Kalilauge 3-Methylheptanol(3)-trion(2,4,5) (S. 103).

S. 1015, Z. 16 v. u. statt: $C_4H_2Cl_4O$ lies: $C_4H_2Cl_4O_2$.

Dichlordiacetyl $C_4H_4O_2Cl_2$. *B.* Durch directe Chlorirung des Diacetyls in CS_2 oder Chloroformlösung (KELLER, MAAS, *C.* **1898** I, 24). — Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 124,5°. Löslich in CS_2, Chloroform, siedendem Petroleumäther und warmem Benzol.

***Dibromdiacetyl** $C_4H_4O_2Br_2 = CH_2Br.CO.CO.CH_2Br$ (*S. 1016*). Liefert bei der Oxydation in der Kälte mit H_2O_2 Bromessigsäure (KELLER, MAAS, *C.* **1898** I, 23).

***Tetrabromdiacetyl** $C_4H_2O_2Br_4 = CHBr_2.CO.CO.CHBr_2$ (*S. 1016*). Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 30—40% Pentabromaceton (KELLER, MAAS, *C.* **1898** I, 23).

2. *Ketone $C_5H_8O_2$ (*S. 1016—1018*).

1) ****Acetylpropionyl, Pentandion(2,3)*** $CH_3.CO.CO.C_2H_5$ (*S. 1016*). *B.* Beim Erwärmen von Methylpropylketon mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 239). Bei der Oxydation von Diäthylketon mit Salpetersäure (F., P., *J. pr.* [2] **55**, 194). Aus Amylketopseudonitrol (S. 509) durch Erhitzen (P., *J. pr.* [2] **59**, 495). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140.

2) ****Acetylaceton, Pentandion(2,4)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1016*). *B.* {2. Man fügt zu einer gut gekühlten . . . . (CLAISEN, EHRHARDT . . . .)} vgl. auch Höchster Farbwerke, D.R.P. 49 542, *Frdl.* **II**, 548. — *Darst.* Man bringt 100 g Natriumdraht in einen, mit 40 ccm trockenem Aether beschickten Kolben, giesst 900 ccm reinen, abgekühlten Essigäther hinzu und dann unter guter Kühlung allmählich 314 ccm Aceton. Man lässt einige Stunden im Kältegemisch und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, giesst dann 1,5 L. Eiswasser hinzu, schüttelt gut um, hebt die wässerige Schicht ab, säuert dieselbe mit Essigsäure an und fällt sofort durch eine noch lauwarme, filtrirte Lösung von Kupferacetat (500 g Salz, 5,5 L. Wasser). Das gefällte Kupfersalz wird nach einigen Stunden abgesogen und noch feucht durch Schwefelsäure von 20% unter Zusatz von Aether zerlegt (CLAISEN, *A.* **277**, 168). — Kp_{746}: 139° (CL.). Gegenseitige Löslichkeit von Acetylaceton und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 454. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Molekulare Verbrennungswärme: 616,3 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311. K: 0,0000046 bis 0,0000048 (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 199). Absorption elektrischer Schwingungen: DRUDE, *B.* **30**, 958).

Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Natriumacetylaceton entsteht 3,4-Diäthanoylhexandion(2,5) $C_{10}H_{14}O_4$ (S. 544). Beim Eintragen von SCl in Acetylaceton entstehen Dithiodiacetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S_2$ und Trithioacetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S_3$ (S. 530). Mit SCl_2 entsteht Thioacetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S$ (S. 531). Mit N_2H_4 entsteht 3,5-Dimethylpyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 522). Reagirt nicht mit Stickoxyd bei gewöhnlichem Druck (W. TRAUBE,

A. **300**, 97). Beim Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Lösungen von Acetylaceton entstehen durch Addition von 1 bezw. 2 Mol. zu 1 Mol. Cyan Cyanimidomethylacetylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) bezw. Diimidotetraacetylbutan (Spl. zu Bd. I, S. 1027) (W. Tr., *B.* **31**, 2938). Acetylaceton verbindet sich unter Abspaltung von Wasser mit 1 oder 2 Mol.-Gew. Harnstoff oder Thioharnstoff und mit Guanidin. Das Natriumsalz liefert mit Chlorameisensäureester Diacetessigester (S. 318) und Acetylaceton-O-Carbonsäureäthylester $CH_3.CO.CH:C(CH_3).O.CO_2.C_2H_5$ (s. u.); das Silbersalz liefert mit C_2H_5J 3-Aethylpentandion(2,4) (S. 533) und den Aethyläther $CH_3.C(O.C_2H_5):CH.CO.CH_3$ (s. u.) des Pentenolons. Beim Erhitzen des Kupfersalzes mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol entsteht Dimethyldiacetylpyron (Spl. zu Bd. III, S. 737). Beim Erwärmen des Acetylacetons mit Isovaleraldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-5-Aethanoylhepten(3)-on(6) $C_{10}H_{16}O_2$ (S. 537). Verhalten gegen Benzalanilin: Schiff, *B.* **31**, 1392.

$Th(C_5H_7O_2)_4$. Monokline Prismen (aus $CHCl_3$) (Urbain, *Bl.* [3] **15**, 349). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und $CHCl_3$, weniger löslich in Aether. Schmelzp.: 171—172°. Sublimirt im Vacuum.

Acetylacetonate der Sesquioxyde von Fe, Mn, Co, Cr und Al. $Me.C_{15}H_{21}O_6 = Me[CH(CO.CH_3)_2]_3$. *Darst.* Durch directe Einwirkung des Acetylacetons auf wässerige Suspensionen der Hydrate oder Carbonate oder durch doppelte Umsetzung eines Alkaliacetylacetonats mit der Lösung eines neutralen Metallsalzes. Einige Acetylacetonate, z. B. das *Aluminiumacetylacetonat, entstehen auch durch Einwirkung des Acetylacetons auf die Acetate und selbst auf die wasserfreien Chloride (Urbain, Debierne, *C. r.* **129**, 302). — Prächtig krystallisirende und bemerkenswerth beständige Verbindungen, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Essigäther und Aceton, weniger löslich in Aether und Terpentinöl, kaum in Wasser. — $Cr(C_5H_7O_2)_3$. Rothviolette Krystalle. Schmelzp.: 214°. Kp: 340° (unzersetzt). Der Dampf ist grün. — $Mn(C_5H_7O_2)_3$. Schwarze, glänzende Krystalle aus Aether. Pulver grünlichbraun. Schmelzp: 172°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. — $Fe(C_5H_7O_2)_3$ Lebhaft roth gefärbte Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 184°. Zersetzt sich etwas oberhalb dieser Temperatur. — $Co(C_5H_7O_2)_3$. Schwarze Krystalle. Pulver hellgrün. Schmelzp.: 240°. Beständiger als die Salze des Fe und Mn.

$Cu(C_5H_7O_2)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag (Claisen, *B.* **22**, 1010; *A.* **277**, 170). Sublimirt in Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Aethyläther $C_7H_{12}O_2 = CH_3.C(OC_2H_5):CH.CO.CH_3$. *B.* Entsteht neben Aethylpentandion(2,4) (S. 533) durch 36-stdg. Stehen des Silbersalzes des Acetylacetons mit C_2H_5J bei höchstens 30° (Curtiss, *Am.* **17**, 435). Man trennt beide Körper durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge bei 0°, welche nur Aethylpentandion aufnimmt. — Flüssig. Kp_{15}: 71,5—72°.

Acetylaceton-O-Carbonsäureäthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3.CO.CH:C(CH_3).O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben wenig Diacetessigsäureäthylester (S. 318) beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Kaliumacetylaceton in eine eiskalte Lösung von $1^1/_2$—2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (1 Thl.) in 4 Thle. Aether; nach mehrstündigem Stehen kocht man 1—2 Stunden lang (Claisen, *A.* **277**, 179). — Oel. Kp_{18}: 124—126°. Kp: 221—226° (i. D.) (unter geringer Zersetzung). D^{15}: 1,082. Natronlauge bewirkt schon in der Kälte Spaltung in Acetylaceton, CO_2 und Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt.

2-Methylaminopenten(2)-on(4), Acetylacetonmethylamin $C_6H_{11}ON = CH_3.CO.CH:C(NH.CH_3).CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Methylamin auf dem Wasserbade (Knoevenagel, Ruschhaupt, *B.* **31**, 1030). — Tafeln. Schmelzp.: 45°. Kp: 200°.

Pentabromacetylaceton $C_5H_3O_2Br_5 = CH_2Br.CO.CBr_2.CO.CHBr_2$ (?). *B.* Man lässt 5 g Dehydracetsäure (Hptw. Bd. II, S. 1755) oder Dehydracetcarbonsäure (S. 433) 10—12 Stunden lang mit 25—30 g trockenem Brom stehen (v. Pechmann, Neger, *A.* **273**, 203). Man versetzt mit $NaHSO_3$-Lösung + H_2SO_4 und erwärmt den entstandenen Niederschlag mit Soda, wobei Pentabromacetylaceton ungelöst bleibt. — Nädelchen. Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in KOH. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Nitrosoacetylaceton, Pentandion(2,4)-Oxim(3) $C_5H_7O_3N = CH_3.CO.C(:N.OH).CO.CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton, gelöst in Kalilauge von 12%, mit KNO_2 und verdünnter Schwefelsäure (Zanetti, *G.* **23** II, 303). — Flache Nadeln oder perlmutterglänzende Schuppen (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Ligroïn. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein bei 101—102° schmelzender Körper $C_{10}H_{12}O_2N_2$. Beim Behandeln eines Gemisches aus Nitrosoacetylaceton und Acetessigester mit Zinkstaub entsteht der Ester der 2,4-Dimethyl-5-Acetylpyrrolcarbonsäure(3) (Hptw. Bd. IV, S. 89) (Zanetti, Levi, *G.* **24** I, 546).

Cyanacetylaceton $C_6H_7O_2N = CN.CH(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Lösen von Cyanimidomethylacetylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) in verdünnter Natronlauge (Traube, *B.* 31,

2944). — Grosse Blätter aus Wasser + Alkohol. Schmelzp.: 50°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. Starke Säure.

Thioacetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S = S[CH(CO.CH_3)_2]_2$. *B.* Man tröpfelt 3 g SCl_2 auf 6 g Acetylaceton unter Kühlung. Das zerriebene Product wird mit Wasser gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 349). — Sehr lange, feine Nadeln (aus Ligroïn). Rhombische (NEGRI, *G.* **24** I, 351) Prismen (aus Aether). Reagirt sauer. Leicht löslich in Alkalien. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin unter Austritt von 4 Mol.-Gew. Wasser.

Thiodimethylisoxazol(?) $C_{10}H_{12}O_2N_2S = S\left[.C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ \vdots \\ C(CH_3).O\end{matrix}\right]_2$. *B.* Beim Kochen von 3 g Thioacetylaceton mit 1,8 g $NH_3O.HCl$ und Alkohol (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 353). — Längliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°.

Dithioacetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S_2 = [.S.CH(CO.CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht neben einer kleinen Menge eines bei 129° schmelzenden Körpers $C_{10}H_{14}OS_3$ bei allmählichem Eintragen von 4 g SCl in 6 g Acetylaceton (MAGNANI, *G.* **23** II, 415; VAILLANT, *Bl.* [3] **11**, 1149). — Rhombische (NEGRI, *G.* **24** I, 356) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Reagirt sauer. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Addirt in ätherischer Lösung NH_3 zu einer unbeständigen krystallinischen Verbindung $C_{10}H_{14}O_4S_2.2NH_3$. Ebenso wird Methylamin angelagert (V., *Bl.* [3] **19**, 246). Liefert beim 12-stdg. Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade das Anilid $S_2[CH(CO.CH_3).C(:N.C_6H_5).CH_3]_2$ (V., *Bl.* [3] **19**, 692). Bei 2-monatlichem Stehen mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol entsteht Dimethyldiacetylpyron $C_{11}H_{12}O_4$ (Spl. zu Bd. III, S. 737).

Salze: VAILLANT, *Bl.* [3] **15**, 514; **19**, 246. $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_4S_2$. *B.* Aus Dithioacetylaceton in ätherischer Lösung durch alkoholisches oder besser gasförmiges Ammoniak gefällt. Hellgelbe Krystalle. Ist unter Aether ziemlich beständig, verliert an der Luft NH_3 unter Regenerirung von Dithioacetylaceton und im geschlossenen Gefässe oder beim Erwärmen $2H_2O$ unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2S_2$. — $Na_2.C_{10}H_{12}O_4S_2$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, gebildet durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Dithiodiacetylaceton mit Natriumäthylat. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.C_{10}H_{12}O_4S_2$. Hellgelbes Krystallpulver. — $Mg.C_{10}H_{12}O_4S_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $Co.C_{10}H_{12}O_4S_2$. Röthliche Oktaëder. Unlöslich in Wasser. — $Ni.C_{10}H_{12}O_4S_2$. Blassgrüne, mikroskopische Prismen. — $Fe_2(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. — $Al_2(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $UrO_2.C_{10}H_{12}O_4S_2$. Orangerother, krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_{10}H_{12}O_4S_2$. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2S_2 = \begin{matrix}CH_3.CO.C:C(NH_2).CH_3\\ \quad\quad\quad >S_2\\ CH_3.CO.C:C(NH_2).CH_3\end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Dithioacetylacetons beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen oder beim Erwärmen, neben viel Harz (VAILLANT, *Bl.* [3] **19**, 246). — Kleine, gelbliche Krystalle. Bräunt sich bei 120°. Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung). Schwer löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Liefert ein Kupfersalz.

Trithioacetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S_3 = S_3[CH(CO.CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 4 g SCl in 4 g Acetylaceton (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 357). Nach 8-stdg. Stehen wäscht man das Product mit siedendem Ligroïn und krystallisirt es dann wiederholt aus Benzol um. — Gelbe, rhombische (NEGRI, *G.* **24** I, 359) Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Liefert mit Hydroxylamin Trithiodimethylisoxazol $C_{10}H_{12}O_2N_2S_3$.

Trithiodimethylisoxazol $C_{10}H_{12}O_2N_2S_3 = S_3\left[.C{<}\begin{matrix}C(CH_3):N\\ \vdots \\ C(CH_3).O\end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 g Trithioacetylaceton mit 3 g $NH_3O.HCl$ + Alkohol (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 361). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Ligroïn.

3. *Ketone $C_6H_{10}O_2$ (*S. 1018—1019*).

1) ****Methylpropyldiketon, Hexandion(2,3)*** $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 1018*). *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hexanon(2) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 242) oder auf Hexanon(3) (F., P., *J. pr.* [2] **55**, 195).

3) ****Acetonylaceton, Hexandion(2,5)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1018*). *B.* Bei andauerndem Kochen von β-2-Acetylangelicalacton (S. 319) mit Wasser (KNORR, *A.* **303**, 145). — Reagirt heftig mit Brom (SMITH, *A.* **289**, 311). Mit 2 Mol.-Gew. HCN entsteht Dimethyldioxyadipinsäurenitril, das beim Verseifen drei isomere Dimethyldioxyadipinsäuren (S. 401) liefert.

4) **Acetylisobutyryl, 2-Methylpentandion(3,4)** $CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$ (*S. 1019*). *B.* Aus Aethylisopropylketon durch Einwirkung von Salpetersäure (neben Dinitroäthan und Isobutyryldinitroäthan, S. 510) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 197).

5) ***Methylacetylaceton, 3-Methylpentandion(2,4)** $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$ (*S. 1019*). Mit KCN und HCl entsteht Trimethyldioxyglutarsäurenitril.

***2-Amino-3-Methylpenten(2)-on(4), Dihydrotrimethylisoxazol** $C_6H_{11}ON = CH_3.CO.C(CH_3):C(NH_2).CH_3$ (*S. 1019*). *B.* Bei Einwirkung von conc. Ammoniak auf Methylacetylaceton (CLAISEN, *B.* **24**, 3916). Beim Eintragen von Natrium in eine auf höchstens 15° gehaltene Lösung von Trimethylisoxazol in wässerigem Aether (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* **59**, 420). — Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 110°. Kp: 225°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Wird von Alkalien und Säuren zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen mit Soda im Rohre auf 100° in Ammoniak, Essigsäure und Methyläthylketon. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt.

6) **Dipropionyl, Hexandion(3,4)** $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylpropylketon durch Einwirkung von Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 196). Als Osazon isolirt.

4. *Ketone $C_7H_{12}O_2$ (*S. 1019*).

2) ***α-Acetylpropionyläthan, 3-Methyl-Hexandion(2,4)** $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$ (*S. 1019*). Schmelzp.: 195° (CLAISEN, *A.* **277**, 170).

3) ***Acetylisovaleryl, 2-Methyl-Hexandion(4,5)** $CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1019*). *B.* Aus Aethylisobutylketon durch Oxydation mittels Salpetersäure neben Dinitroäthan und Isovaleryldinitroäthan (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 199).

4) ***Aethylacetylaceton, 3-Aethyl-Pentandion(2,4)** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$ (*S. 1019*). *B.* Entsteht neben Aceylaceton-Aethyläther aus dem Silbersalz des Acetylacetons und C_2H_5J (CURTISS, *Am.* **17**, 436). — Kp_{12-15}: 64—67°. — $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Lange, graugrüne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—212°, unter Bräunung (C.). Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Alkohol.

5) ***Dimethylacetylaceton, 3,3-Dimethyl-Pentandion(2,4)** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CH_3$ (*S. 1019*) Kp: 173—174°. D^{15}: 0,9564. D^{35}: 0,9438. D^{65}: 0,9284. D^{100}: 0,9158. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,04 bei 19,3° (PERKIN, *Soc.* **65**, 824; **69**, 1237).

s-Tetrachlordimethylacetylaceton $C_7H_8O_2Cl_4 = CHCl_2.CO.C(CH_3)_2.CO.CHCl_2$. *B.* Entsteht unter CO_2-Abspaltung bei der Einwirkung von Wasser auf Tetrachlorfilicinsäure (s. S. 543): $C_8H_6Cl_4O_3 + H_2O = C_7H_8Cl_4O_2 + CO_2$ (BÖHM, *A.* **307**, 281). — Diamantglänzende Prismen (aus heissem Petroleumäther). Schmelzp.: 95—96°. Wird von Sodalösung und Alkalilaugen rasch zersetzt. Geht durch weitere Einwirkung von Chlor nicht in eine Hexachlorverbindung über.

s-Tetrabromdimethylacetylaceton $C_7H_8O_2Br_4 = CHBr_2.CO.C(CH_3)_2.CO.CHBr_2$. *B.* Durch Bromiren von Dimethylacetylaceton mit einem Ueberschuss von Brom (BÖHM). — Prismen (aus Petroleumäther, niedrig siedend). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Wird durch Sodalösung und Alkalilauge rasch zersetzt. Ueberschüssiges Brom verändert nicht. Durch Brom und Natronlauge entsteht Hexabromdimethylacetylaceton.

Hexabromdimethylacetylaceton $C_7H_6O_2Br_6 = CBr_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CBr_3$. *B.* Bei der Spaltung der Tetrabromfilicinsäure (S. 543) durch Alkalien. Durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf Tetrabromdimethylacetylaceton (BÖHM). — Grosse, glänzende Krystalle (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 149—150° (nach dem Schmelzen zwischen 110° und 120° plötzlich erstarrend). Leicht löslich in Benzol und Aether, weniger leicht in Alkohol, löslich in warmem Eisessig, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung macht aus Jodkalium-Lösung Jod frei, reagirt aber nicht mit Eisenchlorid. Wird von wässerigen Alkalien beim Kochen oder Erhitzen (100°) unter Druck nicht verändert. Alkoholische Kalilauge liefert schon in der Kälte Bromoform unter Abscheidung von Bromkalium. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Einleiten des Gases in eine Lösung des Hexabromdimethylacetons in Benzol entsteht in sehr geringer Menge eine in heissem Wasser lösliche krystallinische Verbindung vom Schmelzp.: 263°.

6) **Heptandion(3,4)** $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Dipropylketon durch Salpetersäure (neben Dinitropropan) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 194). — Gelbes Oel.

7) **Acetylisobutyrylmethan, 2-Methyl-Hexandion(3,5)** $CH_3.CO.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Acetyl-α-Dimethylacetessigsäuremethylester (S. 319) durch Kochen mit

Barytwasser oder Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1342). — Oel. Kp: 160—170°. Färbt sich mit $FeCl_3$ tiefroth. — $(C_7H_{11}O_2)_2Cu$. Seideglänzende, blassblaue Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 171°.

5. *Ketone $C_8H_{14}O_2$ (*S. 1019*).

2) ****Acetylisocaproyl, 2-Methyl-Heptandion(5,6)*** $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1019*). *B.* Aus Aethylisoamylketon durch Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 266).

3) ****3,4-Dimethyl-Hexandion(2,5)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO.CH_3$ (*S. 1019*). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Chlor-Butanon(2) in absolutem Aether mit Natrium (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 809). — Flüssig. Kp: 210°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

4) ***Oktandion(2,3)*** $CH_3.CO.CO.C_5H_{11}$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen von Oktanon(2) oder Oktanon(3) mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 244; **28** II, 265). Aus seinem Monoxim durch verdünnte Schwefelsäure (PONZIO, PRANDI, *G.* **28** II, 281; *J. pr.* [2] **58**, 402). — $Kp_{732,8}$: 172—173°.

5) ***Propionylvaleryl, Oktandion(3,4)*** $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylamylketon durch Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 265).

6) ***2-Methylheptandion(3,6), ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon*** $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von β-Tanacetketocarbonsäure (Hptw. Bd. III, S. 1485) in Soda mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung (= 2 At. Sauerstoff) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 433). Man destillirt die filtrirte Lösung im Dampfstrom und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Kp_{23}: 102—106°. Mit alkalischer Bromlösung entstehen $CHBr_3$ und 2-Methylhexanon(3)-Säure(6) (S. 245). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 180° 2,5-Methylisopropylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 74).

6. *Ketone $C_9H_{16}O_2$ (*S. 1020*).

4) ***2-Methyl-Oktandion(6,7), Acetyl-Isoamylacetyl*** $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Aethylisohexylketon durch HNO_3 (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 267).

7. *Ketone $C_{10}H_{18}O_2$ (*S. 1020*).

1) ****Acetyl-Methylhexylketon, Dekandion(2,4)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_{13}$ (*S. 1020*). Farblose Flüssigkeit. Schmelzp.: —6°. Kp_{23}: 130—131°. D^{15}: 0,913. Nimmt zwei Methylgruppen auf (KRAMERS, *R.* **16**, 116).

8. *Ketone $C_{11}H_{20}O_2$ (*S. 1020*).

3) ***Undekandion(2,3)*** $CH_3.CO.CO.C_8H_{17}$. *B.* Entsteht neben anderen Producten bei ½-stdg. Erwärmen auf 100° von 5 g Methylnonylketon mit 20 g Salpetersäure (D: 1,2) (FILETI, PONZIO, *G.* **24** II, 292). — Flüssig. Kp_{17}: 120°.

4) ***3-Methyl-Dekandion(2,4)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_6H_{13}$. *B.* Aus Dekandion(2,4), Jodmethyl und Natriumalkoholat (KRAMERS, *R.* **16**, 116). — Flüssigkeit. Kp_{23}: 143—144°. D^{15}: 0,916. Giebt mit Kupferacetat einen Niederschlag, der sich in Aether mit schmutzig grüner Farbe löst, mit Eisenchlorid charakteristische Färbung.

8a. 3,3-Dimethyl-Dekandion(2,4) $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.C_6H_{13}$. *B.* Aus Methyldekandion, Jodmethyl und Alkoholat (KRAMERS, *R.* **16**, 116). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 142,5—143,5°. D^{15}: 0,912.

F. *Diketone $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 1021—1023*).

Hydrirte Resorcine (ringförmige β-Diketone) entstehen aus δ-Ketonsäureestern durch Abspaltung von Alkohol innerhalb des Moleküls unter der Einwirkung von Natriumäthylat, z. B. $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\CH_2.CO.O.C_2H_5\end{matrix} - C_2H_5.OH = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>CH_2$ (VORLÄNDER, *A.* **294**, 253.)

1. *Ketone $C_5H_6O_2$ (*S. 1021*).

1,2-Diketopentamethylen, Cyclopentandion(1,2) $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vert \\CH_2.CO\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Diketopentamethylendicarbonsäurediäthylester (S. 422) mit verdünnter Schwefel-

säure (Dieckmann, *B.* **30**, 1471). — Farblose Krystallmasse. Schmelzp.: 55°. Kp_{20}: 105°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, sehr wenig in CS_2 und Ligroïn. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch Alkalien momentan unter Braunfärbung verändert.

Tribromdiketopentamethylen $C_5H_3O_2Br_3$. *B.* Bei Einwirkung von Brom auf die siedende Lösung von 1,2-Diketopentamethylen in CS_2 (Dieckmann, *B.* **30**, 1472). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 155°.

Cyclopentandion(1,3) $CH_2<\begin{matrix}CO.CH_2\\ \vdots\\ CH_2.CO\end{matrix}$.

Hexachlorcyclopentandion(1,3) $C_5O_2Cl_6 = \begin{matrix}Cl_2C & CCl_2\\ | & \rangle CO\\ OC & CCl_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem Dichlordiketo-r-Penten (S. 538) in Eisessig-Suspension mittels Chlor (Zincke, Rohde, *A.* **299**, 378, 380). — Dicke, farblose Krystalle aus verdünntem Eisessig und Benzin. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich, ausgenommen in Wasser. Wird mittels Zinnchlorür leicht zu dem Dichlordiketon $C_5H_2O_2Cl_2$, aus welchem es entsteht, wieder reducirt, mittels Ammoniak in das Amid der Dichloracetyltetrachlorpropionsäure übergeführt und durch Alkali unter Bildung von Trichloracrylsäure gespalten.

Tetrabromcyclopentandion $C_5H_2O_2Br_4$.

a) ***2,2,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3), 2,2,4,5-Tetrabromdiketopentamethylen*** $\begin{matrix}CHBr.CO\\ \vdots\\ CHBr.CO\end{matrix}\!>CBr_2$. *B.* Aus 1 Thl. 4,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 539), vertheilt in 8 Thln. CS_2 und Brom (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 193). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in kaltem Ligroïn und Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure 1,4,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 539) und 2,2,4-Tribromcyclopentandion(1,3)-ol(5) (s. u.).

b) ***2,4,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3), 2,4,4,5-Tetrabromdiketopentamethylen*** $\begin{matrix}CBr_2-CO\\ \vdots\\ CBrH.CO\end{matrix}\!>CHBr$. *B.* Aus 1,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 539) und Brom (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 196). — Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Lange Nadeln (aus heissem Ligroïn). Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser und Ligroïn. Beim Kochen mit Holzgeist entsteht $C_5H_2Br_3O_2.OCH_3$ und mit Natriumacetat 1,2,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 539).

2,2,4-Tribromcyclopentandion(1,3)-ol(5), 2,2,4-Tribrom-5-Hydroxydiketopentamethylen $C_5H_2O_3Br_3 = \begin{matrix}CHBr-CO\\ \vdots\\ CH(OH).CO\end{matrix}\!>CBr_2$. *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Erhitzen auf 100° von 2,2,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3) (s. o.) mit Essigsäure von 90% (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 195). Man kühlt stark ab, filtrirt, fällt das Filtrat mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Tribromcyclopentandion(1,3)-ol-Methyläther $C_6H_5O_3Br_3 = \begin{matrix}CBr_2 \quad CO\\ \vdots\\ CH(OCH_3).CO\end{matrix}\!>CHBr$ $= \begin{matrix}CBr_2-CO\\ \vdots\\ CHBr.CO\end{matrix}\!>CH(OCH_3)$. *B.* Beim Kochen von 2,4,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3) (s. o.) mit Holzgeist (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 197). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

2. * Ketone $C_6H_8O_2$ (*S. 1022*).

2) *{***1,3-Cyclohexandion***} $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\ CH_2.CO\end{matrix}>CH_2$ (*S. 1022*), *vgl. Dihydroresorcin Bd. II, S. 905 u. Spl. dazu.*

3) ****Chinontetrahydrür, Cyclohexandion(1,4)*** $CO<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CO$ (*S. 1022*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Destillation von bernsteinsaurem Calcium (Feist, *B.* **28**, 739). *Darst.* Man löst 100 g Succinylobernsteinsäurediäthylester (S. 422) unter Kühlung in 420 ccm Vitriolöl, giesst auf 1450 g Eis, fügt 40 ccm Alkohol hinzu und kocht 16 Stunden lang (Baeyer, *A.* **278**, 91). Man destillirt den Alkohol ab, neutralisirt den Rückstand annähernd mit geglühter Soda und entfernt das gebildete Natriumsulfat durch Ausfrieren. Das Filtrat davon sättigt man mit Ammonsulfat und schüttelt die

Lösung 5—6 Mal mit $CHCl_3$ aus. Die $CHCl_3$-Lösung wird verdunstet. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Sehr leicht löslich in Wasser. — $MnO_2 + H_2SO_4$ erzeugt Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327). Wird von Natriumamalgam in saurer Lösung zu Cis- und Trans-Chinit (S. 94) reducirt. PCl_5 erzeugt p-Dichlorbenzol und ein Chlorid $C_6H_8Cl_4$, das aus Alkohol in Prismen krystallisirt, bei 125,5° schmilzt und in Nadeln sublimirt (KISHNER, *Ж.* **25**, 126).

3. * Ketone $C_7H_{10}O_2$ (*S. 1022*).

1) ***Dimethylpyronhydrochlorid** s. Dimethylpyron, S. 541—542.*

2) ***Aethylidenacetylaceton, 3-Aethanoyl-Penten(2)-on(4)*** $C_7H_{10}O_2 = CH_3.CH:C(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus gleichen Mol.-Gew. Acetaldehyd und Acetylaceton in viel Chloroform durch HCl (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1028). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{10}: 87°. Kp_{13}: 92°. Kp_{18}: 97°.

3) ***1-Methylcyclohexandion(3,5), m-Methyldihydroresorcin, Dihydroorcin*** $CH_2<\substack{CO.CH_2\\CO.CH_2}>CH.CH_3 = CH<\substack{CO\quad CH_2\\C(OH).CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexandion(1,3) (Hptw. Bd. II, S. 1992) mit conc. Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 170). Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die kochende Lösung von Orcin (Hptw. Bd. II, S. 959) in Na_2CO_3-Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 1801). — *Darst.* Durch etwa 14-tägige Einwirkung von wässerig-alkoholischer Kalilauge auf eine Lösung des Natriumsalzes des Methylhydroresorcylsäureesters (S. 350) (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 192). — Lange Spiesse (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 125—126° (K.), 122° (V., K.). Leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ weinroth gefärbt. K: 0,00057 (v. SCH., V.). Bei der Einwirkung von Alkali tritt Aufspaltung des Ringes ein. Mit Formaldehydlösung von 40% entsteht bei 152—153° schmelzendes Methylenbishydroorcin (S. 545).

4. * Ketone $C_8H_{12}O_2$ (*S. 1022—1023*).

2) ****1,4-Dimethyl-Cyclohexandion(2,5)*** $CH_3.CH<\substack{CO.CH_2\\CH_2.CO}>CH.CH_3$ (*S. 1023*). *B.* Beim Verseifen des Dimethylsuccinylobernsteinsäureesters (Hptw. Bd. I, S. 825) (BAEYER, *B.* **25**, 2122; ZELINSKY, NAUMOW, *B.* **31**, 3206). — Existirt in zwei stereoisomeren Modificationen: a) Schmelzp.: 93°; b) Schmelzp.: 115—117°.

3) ***Dimethyldihydroresorcin, 1,1-Dimethyl-Cyclohexandion(3,5)*** $(CH_3)_2C<\substack{CH_2.CO\\CH_2.CO}>CH_2 = (CH_3)_2C<\substack{CH_2\quad CO\\CH_2.C(OH)}>CH$. *B.* Man lässt rohen Dimethylhydroresorcylsäureester (S. 350) 14 Tage mit alkoholischem Kali stehen, verjagt den Alkohol, säuert an und schüttelt mit Aether aus (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 314). Aus Phoron (S. 525) und Natriummalonsäureester (2 Mol.-Gew.) in kochender absolut-alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 335 Anm.). Aus $\beta\beta$-Dimethyl γ-Acetobuttersäuremethylester (S. 247) durch Erwärmen mit $C_2H_5.ONa$ in Aether (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 20). — *Darst.*: KOMPPA, *B.* **32**, 1422. — Monosymmetrische Krystalle (POPE, *Soc.* **75**, 774). Fängt beim Erhitzen oberhalb 130° sich zu zersetzen an; bei 140° färben sich die an der Luft liegenden Theilchen röthlich, bei etwa 145° schmilzt der grössere Theil zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 148° klar wird. 100 ccm der bei 25° gesättigten Lösung enthalten 0,416 g Dimethylhydroresorcin. Sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht in Chloroform und Benzol. K: 0,00071 (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 193). Die alkoholisch-wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violettroth gefärbt. Liefert bei der Einwirkung von Natriumhypobromit das 4-Bromderivat (s. u.) und dann $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure (S. 303) neben Bromoform (KOMPPA, *B.* **32**, 1423). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure (CROSSLEY, *Soc.* **75**, 773). — $Ag.C_8H_{11}O_2$. Nadeln aus Wasser.

Aethyläther $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C<\substack{CH_2\quad CO\\CH_2.C(OC_2H_5)}>CH$. *B.* Aus dem Silbersalz des Dimethyldihydroresorcins und Jodäthyl beim Erhitzen in ätherischer Lösung (CROSSLEY, *Soc.* **75**, 775). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 59,5—60°. Kp: 252°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroleumäther.

Dimethyl-Brom-Dihydroresorcin, 4-Brom-1,1-Dimethyl-Cyclohexandion(3,5) $C_8H_{11}O_2Br = (CH_3)_2C<\substack{CH_2.CO\\CH_2.CO}>CHBr$. *B.* Durch kurze Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethyldihydroresorcin (KOMPPA, *B.* **32**, 1424). Aus Dimethyldihydroresorcin

und Brom in Chloroformlösung (CROSSLEY, *Soc.* **75**, 775). — Blättchen mit 1 Mol. H_2O aus verdünntem Alkohol. Schmilzt wasserhaltig bei 173—173,5°, wasserfrei bei 143 bis 144° unter Zersetzung (C.). Geht bei weiterer Einwirkung von NaOBr glatt in ββ-Dimethylglutarsäure und Bromoform über (K.). Liefert mit Natriumamalgam Dimethyldihydroresorcin, mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung Bromdimethyltetrahydroresorcin (C.).

4) ***Allylacetylaceton, 3-Aethanoyl-Hexen(5)-on(2)*** $CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO.CH_3$. Kp_{16}: 92°. D^4: 0,9851. D^{15}: 0,9763. D^{35}: 0,9643. D^{65}: 0,9499. D^{100}: 0,9361. Brechungsvermögen. Magn. Drehungsvermögen: 10,597 (PERKIN, *Soc.* **65**, 825).

5. l-Methyl-4-Aethanoyl-Cyclohexanon(2) $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3.CO.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}>CH.CH_3$.

B. Entsteht neben dem Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$ (Spl. zu Bd. III, S. 505) bei der Oxydation von Dihydrocarvon (Hptw. Bd. III, S. 504) erst mit $KMnO_4$, dann mit CrO_3 + H_2SO_4 (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2147; WALLACH, SCHARPENACK, *B.* **28**, 2706). Bei der Oxydation des Ketoglykols $C_{10}H_{18}O_3$ mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung (W., SCH.). — Lange, glänzende Nadeln. Kp_{22}: 152—160°. — Oxim. Schmelzp.: 195° (W., SCH.). — Semicarbazon. Schmelzp.: 203—204° (W., SCH.).

6. Ketone $C_{10}H_{16}O_2$.

1) ***Acetylmethylheptenon, 2-Methyl-Nonen(2)-dion(6,8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$. *Darst.* Ein Gemenge von 500 g Essigäther und 250 g natürlichem Methylheptenon (S. 518) wird mit 46 g Natrium versetzt, das Condensationsproduct in die Cu-Verbindung übergeführt und dann aus derselben mit H_2SO_4 regenerirt (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] **17**, 748). — Farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 114° bis 115°. Kp: 233—234°. D^0: 0,954. Durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht Acetyl-gem.-Dimethylcyclohexanon (s. u.). — Cu-Verbindung. Hellblaues Pulver. Schmelzp.: 132—133°.

Liefert mit Semicarbazid ein Anhydro-Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3$ vom Schmelzp.: 88—89° (LÉSER, *Bl.* [3] **21**, 548).

2) ***2-Methyl-5-Aethanoyl-Hepten(3)-on(6)*** $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH(CO.CH_3)_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erwärmen auf 100° von 66 g Isovaleraldehyd mit 75 g Acetylaceton, 150 g Eisessig, 150 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2121). — Flüssig. Kp: 218—220°. Kp_{13}: 100—102°. Zerfällt bei der Destillation des Calciumsalzes mit Wasserdämpfen in Essigsäure und 2-Methylhepten(3)-on(6) (S. 519). — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Krystalle (aus warmem Alkohol).

3) ***Acetyl-gem.-Dimethylcyclohexanon, 1,1-Dimethyl-2-Aethanoyl-Cyclohexanon(3)*** $CH_3.CO.CH<{C(CH_3)_2.CH_2 \atop CO——CH_2}>CH_2$. *B.* Man löst 100 g Acetylmethylheptenon (s. o.) in 600 g 80%iger Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und extrahirt mit Aether (LÉSER, *Bl.* [3] **21**, 547). — Kp_{12}: 110—111°. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ violett gefärbt. Wässerige Kalilauge spaltet in Essigsäure und 1,1-Dimethylcyclohexanon(3) (S. 519), alkoholische Kalilauge führt in 4,4-Dimethyloktanon(2)-Säure(8) (S. 250) über.

4) ***1-Methyl-3-Isobutyrylcyclopentanon(4), 1-Methyl-3-Methopropanoyl-Cyclopentanon(4)*** $CH_3.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.CH.CO.CH(CH_3)_2}$. *B.* Man übergiesst 4 g Natrium mit 32 g 2,6-Dimethyloktanon(3)-Säure(8)-Aethylester (S. 249), versetzt unter Kühlung mit 22 g Xylol und erhitzt schliesslich 3 Stunden auf 125° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 28). — Oel. Kp_{25}: 115—116°. Nicht mischbar mit Wasser. Löslich in Natronlauge. Wird durch $FeCl_3$ + Alkohol roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser wird 2,6-Dimethyloktanon(3) Säure zurückgebildet. — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ (bei 120°). Seideglänzende, hellgrüne Nadeln.

5) ***1-Acetyl-3-Isopropylcyclopentanon(5), 1-Aethanoyl-3-Methoäthylcyclopentanon(5)*** $CH_3.CO.CH<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH.CH(CH_3)_2}$. *B.* Aus 13 g 3-Methoäthylheptanon(6)-Säure(1)-Aethylester (S. 250), 1,6 g Natrium und 8 g Xylol, wie 1-Methyl-3-Isobutyrylcyclopentanon(4) (s. o.) (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 32). — Oel. Kp_{25}: 130—132°. Löslich in verdünnter Natronlauge, Alkohol u. s. w. Wird durch $FeCl_3$ + Alkohol roth gefärbt. Wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Methoäthylheptanonsäure zurückverwandelt. — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Hellgrüne Nädelchen.

Dioxim. Schmelzp.: 165° (B., OE.).

G. * Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ (*S. 1023—1024*).

Chlorderivate der 1,2-Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ entstehen durch Einwirkung von Chlor auf o-Aminophenole oder o-Diamine der Benzolreihe, z. B. $\begin{matrix}CH.CH:C.OH\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ CH.CH:C.NH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CCl.CCl_2.CO\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ CCl.CCl_2.CO\end{matrix}$. Durch Reduction liefern sie Chlorderivate von Ortho-Dioxybenzolen, z. B. $\begin{matrix}CCl.CCl:C(OH)\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ CCl.CCl:C(OH)\end{matrix}$. Durch Sodalösung werden mehrere Glieder dieser Reihe in chlorirte Oxy-r-Pentencarbonsäuren verwandelt, z. B. $\begin{matrix}CCl.CCl_2\\ \vdots\\ CCl.CCl_2\end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$ (ZINCKE, *A.* **296**, 135).

1. * Keton $C_5H_4O_2$ (*S. 1023*) $\begin{matrix}CH.CO\\ \vdots\\ CH.CO\end{matrix}\!\!>CH_2$. Diketo-r-Penten, Cyclopenten(1)-dion(3,5).

Dichlordiketo-r-Pentene $C_5H_2O_2Cl_2$. a) ***1,2-Dichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)***

$\begin{matrix}ClC & CCl\\ | & \\ OC & CH_2\end{matrix}\!\!>CO$ oder $\begin{matrix}ClC & CCl\\ | & \\ OC & CH\end{matrix}\!\!>C.OH$. *B.* Sowohl aus dem Aminopentachlorketo-r-Penten (S. 521) als auch aus dem 3-Aminoheptachlorcyclopentanon (Spl. zu Bd. I, S. 1231) durch Reduction mittels Zinnchlorür (ZINCKE, RHODE, *A.* **299**, 377). — Etwas gelbliche Blättchen, anscheinend rhombisch, aus heissem Benzol, bezw. monokline Tafeln. Schmelzp.: 162° (einmal wurden aus Benzol Krystalle vom Schmelzp.: 116° erhalten). Schwer löslich in Aether, Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol. Sublimirt in grossen, glänzenden Blättern. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und hierbei die Schleimhaut stark reizend; wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Lösung in Alkali erst tiefroth, dann schmutzigbraun. Wird von Säuren und Oxydationsmitteln nicht angegriffen, durch Chlor in das Hexachlorcyclopentandion(1,3) (S. 535) übergeführt.

b) ***1,4-Dichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)*** $\begin{matrix}CCl.CO\\ \vdots\\ CH.CO\end{matrix}\!\!>CHCl$. *B.* Beim Erhitzen auf 90—95° von Dichloracetyltrichlorcrotonsäure $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$ (S. 256) mit 10—15 Thln. Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 517). — *Darst.* Man erhitzt 20 g roher Dichlorlävulinsäure (erhalten durch Einleiten von Cl in eine auf 40° erwärmte Lösung von 1 Thl. Lävulinsäure in 1 Thl. conc. Salzsäure, Ausschütteln des mit Wasser verdünnten Productes mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung) mit 80 g conc. Schwefelsäure 20 Minuten lang auf 100° (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 192). Man vermischt mit Eiswasser und destillirt mit Wasserdämpfen. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht Trichloracetyl-β-Chloracrylsäure (S. 255). Beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin und Alkohol entsteht die Verbindung $C_5H_2OCl.N_2H.C_6H_4$.

Trichlordiketo-r-Pentene $C_5HO_2Cl_3$. a) ***1,4,4-Trichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)*** $\begin{matrix}CCl.CO\\ \vdots\\ CH.CO\end{matrix}\!\!>CCl_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 140—145° von 1 Thl. Trichloracetyltrichlorcrotonsäure $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$ (S. 256) mit 10—15 Thln. Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 519). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol.

b) ***1,2,4-Trichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)*** $\begin{matrix}CCl.CO\\ \vdots\\ CCl.CO\end{matrix}\!\!>CHCl$. *B.* Beim Erhitzen auf 130—135° von 1 Thl. Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ (S. 256) mit 10—15 Thln. Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 519). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—50°. Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu einer, in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei 190—195° unter Zersetzung schmilzt.

* Tetrachlordiketo-r-Penten, Tetrachlorcyclopenten(1)-dion(3,5) $C_5O_2Cl_4 = \begin{matrix}CCl.CO\\ \vdots\\ CCl.CO\end{matrix}\!\!>CCl_2$ (*S. 1023*). *B.* Man erhitzt Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ (S. 256) mit Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 520).

Dibromdiketo-r-Pentene $C_5H_2O_2Br_2$. a) ***1,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr.CO}{\ddot{C}H.CO}>CHBr$. *B.* Je 20 g Dibromlävulinsäure (S. 241) werden mit 80 g einer Mischung von gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl 20 Minuten lang auf 100° erhitzt (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 190). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 98,5—99°. Etwas leichter löslich und flüchtig, als das 4,4-Dibromcyclopentendion(3,5). Rauchende Schwefelsäure erzeugt 1,2,4-Tribromcyclopentendion(3,5). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen: Brompikrin, Bromfumarsäure, Oxalsäure und Brommaleïnsäure (?).

b) ***4,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO}{\ddot{C}H.CO}>CBr_2$. *B.* Man übergiesst je 20 g Dibromlävulinsäure mit 120 g einer Mischung von 1 Thl. rauchender Schwefelsäure (D: 1,96 bei 30°) und 3 Thln. Nordhäuser Schwefelsäure und erhitzt 20 Minuten lang auf 100° (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 189). — Nadeln oder Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht nach Bittermandelöl. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Ligroïn und Wasser. Verursacht auf der Haut Blasenbildung. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen: Oxalsäure, Dibromdinitromethan, Fumarsäure und Tribromacetacrylsäure (S. 255). HBrO erzeugt wenig Tetrabromacetacrylsäure (S. 256).

Tribromdiketo-r-Pentene $C_5HO_2Br_3$. a) ***1,4,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr.CO}{\ddot{C}H.CO}>CBr_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Tetrabromcyclopentandion(1,3) (S. 535) mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat in alkoholischer Lösung (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 194). — Atlasglänzende Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Tetrabromacetylacrylsäure (S. 256).

b) ***1,2,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr.CO}{\ddot{C}Br.CO}>CHBr$. *B.* Aus 2,4,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3) (S. 535) und Natriumacetat, gelöst in Alkohol, oder aus 1,4-Dibromcyclopentendion(3,5) (s. o.) und rauchender Schwefelsäure (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 197). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116,5°.

2. *Ketone $C_6H_6O_2$ (*S. 1023—1024*).

1) ****Halogenderivate der Cyclohexendione (Diketo-r-Hexene)*** (*S. 1023*).

*Pentachlor-m-Diketo-r-Hexen, 1,3,3,5,5-Pentachlorcyclohexen(1)-dion(4,6) $C_6HO_2Cl_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CCl.CO—CCl_2}{\ddot{C}H.CCl_2.CO}$ (*S. 1023*). Chlorkalklösung erzeugt bei 0° Trichloracetyl-β-Chloracrylsäure (S. 255). Mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht Trichloracetyltrichlorcrotonsäure (S. 256).

S. 1023, Z. 19 v. u. statt: „verdunstet" lies: „reducirt".

*Verbindungen $C_6O_2Cl_6$ (*S. 1023—1024*). 1) ****Hexachlor-o-Diketo-r-Hexen*** (*S. 1023*). Constitution wahrscheinlich: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl.CCl_2.CO}{\ddot{C}Cl.CCl_2.CO}$ (vgl. VAUBEL, *J. pr.* [2] **56**, 270).

2) ***Halogenderivate des 1-Methyl-Cyclopenten(1)-dions(3,5) (Diketomethyl-r-Penten).***

Dichlordiketomethyl-r-Penten, 1-Methyl-2,4-Dichlorcyclopenten(1)-dion(3,5) $C_6H_4O_2Cl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CCl—CO}{\ddot{C}(CH_3).CO}>CHCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure $CHCl_2.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.CO_2H$ (S. 257) mit 10—15 Thln. Vitriolöl auf 90—95° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 520). — *Darst.* Man vertheilt 5 g Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure in Eiswasser und fügt Soda bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu. Man filtrirt von einem Körper $C_6H_3OCl_3$ (s. u.) ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, filtrirt, schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus und erwärmt das in den Aether übergegangene Oel auf dem Wasserbade. Das Oel wird dann im Dampfstrom destillirt und das übergegangene Keton aus Ligroïn umkrystallisirt (ZINCKE, *B.* **26**, 321). — Blättchen oder Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Körper $C_6H_3OCl_3$. *B.* Entsteht neben Dichlordiketomethyl-r-Penten $C_6H_4O_2Cl_2$ beim Versetzen von Dichloracetyltrichlormethylcrotonsaure, vertheilt in Eiswasser, mit Soda-

lösung (ZINCKE, *B.* **26**, 321). — Kleine Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 182—183°. Indifferent.

Trichlordiketomethyl-r-Penten, 1-Methyl-2,4,4-Trichlorcyclopenten(1)-dion(3,5) $C_6H_3O_2Cl_3 = \begin{matrix} CCl & CO \\ \vdots & \\ C(CH_3).CO \end{matrix} CCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.CO_2H$ (S. 258) mit 10—15 Thln. Vitriolöl auf 100° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 520). — Nadeln oder Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 64—65°. Leicht löslich.

2a. Ketone $C_7H_8O_2$.

1) ***1-Methyl-Cyclohexen(3)-dion(5,6) (1-Methyl-2,3-Diketo-r-Hexen)*** $CH_3.CH\begin{matrix} CO-CO \\ CH_2.CH \end{matrix}\!\!>\!CH$.

1-Methyl-Pentachlorcyclohexen(3)-dion(5,6)-Hydrat $C_7H_3O_2Cl_5 + 2H_2O = CH_3.CCl\!<\!\begin{matrix} CO & CO \\ CCl_2.CCl \end{matrix}\!\!>\!CCl\,(?) + 2H_2O$. *B.* Aus 2,3-Diamino-4,5,6-Trichlortoluol durch Chlor in Eisessig (PRENNTZELL, *A.* **296**, 183). — Lange, schwach gelbe Prismen aus Aether + Benzin. Schmelzp.: 86—88°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. Das Wasser entweicht über conc. Schwefelsäure; durch Soda entsteht Methylpentachlor-r-Pentenoxycarbonsäure(1:2) (S. 258, Nr. 11), bei längerer Einwirkung eine indifferente Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ (s. u.). Chlorkalk oxydirt zu zwei Pentachlor-1-Methylcyclopentenonen(2) (S. 523). Zinnchlorür in Eisessig reducirt zu Methyltrichlorbrenzcatechin.

Indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6 = C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$. *B.* Aus dem 1-Methylpentachlorcyclohexen(3)-dion(5,6) oder aus der Methylpentachlor-r-Pentenoxycarbonsäure (S. 258, Nr. 11) durch Soda. Aus dem α-Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(2) (S. 523) durch $SnCl_2$ (PRENNTZELL, *A.* **296**, 196). — Kleine Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 175°. Ziemlich löslich in Aether und heissem Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol und Benzin.

2) ***1-Methyl-Cyclohexendion(4,5), 1-Methyl-4,5-Diketo-r-Hexen.***

1-Methyl-Pentachlor-Cyclohexendion(4,5)-Hydrat $C_7H_3O_2Cl_5.2H_2O = CH_3.C\!<\!\begin{matrix} CCl_2-CO \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + 2H_2O$ oder $CH_3.CCl\begin{matrix} CCl_2.CO \\ CCl:CCl \end{matrix}CO + 2H_2O$. *B.* Aus m-Amino-p-Kresol oder besser aus a-o-Toluylendiamin durch Chlor in Eisessig (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 159). — Farblose, prismatische Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin. Das Krystallwasser entweicht über H_2SO_4; die wasserfreie Verbindung ist ölig. Wird durch Soda in Pentachlor-Oxy-r-Methylpentencarbonsäure (S. 258, Nr. 12) und in die indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (s. u.) übergeführt. Liefert bei Behandlung mit Chlorkalk zwei isomere Pentachlor-1-Methylcyclopentenone(3) (S. 523).

Indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6 = C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$. *B.* Aus Methylpentachlor-r-Pentenoxycarbonsäure(1:3) (S. 258, Nr. 12) durch Wasser oder Natriumacetat: $2C_5Cl_5(CH_3)(OH).CO_2H = C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2 + 2CO_2 + 4HCl$. Entsteht direct in grosser Menge bei der Darstellung dieser Säure aus Methylpentachlorcyclohexendionhydrat durch Behandlung mit Soda (BERGMANN, FRANCKE. *A.* **296**, 176). — Kleine, farblose Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, sehr wenig in Benzin. Ist gegen Soda, Reductions- und Oxydations-Mittel sehr beständig. Ketongruppen sind durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisbar, doch erfolgt Reaction mit PCl_5.

Verbindung $C_{12}H_6OCl_8$. *B.* Aus der indifferenten Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (s. o.) durch PCl_5 bei 150° (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 177). — Wachsweich, aber krystallinisch. Schmelzp.: 245—247°.

2b. 1,3-Dimethyl-Cyclohexendion(4,5), 1,3-Dimethyl-4,5-Diketo-r-Hexen

$C_8H_{10}O_2 = CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} CH:C.CH_3 \\ \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!CO\,(?)$.

1,3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexendion(4,5)-Hydrat $C_8H_6O_2Cl_4 + 2H_2O = \begin{matrix} (CH_3)Cl.C.CCl:C.CH_3 \\ \vdots \qquad \vdots \\ Cl_2C.CO.CO \end{matrix} + 2H_2O$? *B.* Aus 5-Amino-1,3-Xylenol(4) oder aus o-Diamino-m-Xylol durch Chlor in Eisessig (FRANCKE, *A.* **296**, 202). — Klare, monokline (?) Prismen Schmelzp.: 63°. Wird bei 64° wieder fest und hat dann den Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Benzin. Verliert

im Vacuum Wasser, geht dabei in ein Oel über, das sich mit Wasser wieder zu dem Hydrat verbindet; ist gegen Wasser auch in der Wärme sehr beständig. Durch Alkalien entsteht keine gechlorte Oxypentensäure, sondern nur eine indifferente Verbindung $C_{14}H_{12}O_2Cl_4$ (s. u.) neben einer geringen Menge Säure $C_5Cl(CH_3)_2O_2.CO_2H$ (S. 351). Durch Reduction liefert es Dimethyldichlorbrenzkatechin, durch Einwirkung von Chlorkalk zwei isomere Tetrachlordimethylcyclopentenone (S. 524).

Methylat $C_9H_{10}O_3Cl_4 = C_6Cl_4(CH_3)_2O<^{OH}_{OCH_3}$. *B.* Aus obigem Diketohydrat beim Kochen mit Methylalkohol (Francke, *A.* **296**, 204). — Wasserhelle, monokline(?) Prismen, Schmelzp.: 118—120° (unscharf).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_2Cl_4 = C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$. *B.* Aus dem 1,3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexendion(4,5) (s. o) durch Soda neben geringen Mengen einer Säure $C_5Cl(CH_3)_2O_2.CO_2H$ (Francke, *A.* **296**, 212). — Glänzende, monokline(?) Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Aether, Benzol und rauchender Salpetersäure, schwerer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Gegen die meisten Reagentien sehr beständig; dagegen löst Natronlauge unter Braunfärbung und Zersetzung leicht auf.

4. Diketodimethyldihexahydrophenyl $C_{14}H_{22}O_2 = \left[CH_2<^{CH_2.CH_2}_{CO\,.\,CH_2}>C(CH_3)-\right]_2$. *B.* Beim Reduciren von 1-Methylcyclohexen(1)-on(3) (Hptw. Bd. III, S. 111 und Spl. dazu) mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (Harries, Kaiser, *B.* **31**, 1806). — Weisse Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 160—161°. Das in Alkohol lösliche Semicarbazon schmilzt bei ca. 248—250° (H., K., *B.* **32**, 1322).

5. Diketotetramethyldihexahydrophenyl $C_{16}H_{26}O_2 = \left[CH_2<^{CH(CH_3).CH_2}_{CO\qquad CH_2}>C(CH_3)-\right]_2$. *B.* Durch Reduction von 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) (S. 524)) (Harries, Kaiser, *B.* **32**, 1322). — Prismatische Tafeln, die bei 165° erweichen und bei 175° schmelzen. Schmelzp. des Bromphenylhydrazons: 215—220°.

6. Dicampholyl $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 20 g Campholsäurechlorid (S. 204) mit 10 g Natrium (in Pulver) und 50 ccm Ligroïn (Guerbet, *A. ch.* [7] **4**, 331). — Citronengelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90°. Kp: 330—335° (nicht unzersetzt). Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Ligroïn. Wird von Natrium und feuchtem Aether in den Alkohol $C_{20}H_{36}O_2$ (S. 97) umgewandelt. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin.

H. *Ketone $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 1024—1025*).

I. *Ketone $C_7H_{10}O_3$.

1) **Diacetylaceton, Heptantrion(2,4,6)** $(CH_3.CO.CH_2)_2CO$ (*S. 1024*). *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des durch Kochen von Dehydracetsäure (Hptw. Bd. II, S. 1755) mit Salzsäure dargestellten Dimethylpyronhydrochlorids $C_7H_8O_2.HCl$ (s. u.) mit conc. Barytwasser (Feist, Belart, *B.* **28**, 1819). — Mit HCN entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{23}O_9N_5$ (s. u.). Bei längerem Stehen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig entsteht Dimethylacetodinaphtol(?), beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat Dibenzoyldiacetylaceton. Mit Diazobenzolchlorid + Natronlauge entsteht eine Verbindung $C_{31}H_{26}O_3N_8$ (Hptw. Bd. IV, S. 1477). Beim Kochen mit Acetessigester, Natriumäthylat und Benzol entstehen die Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$ (s. u.) und eine Säure $C_{14}H_{14}O_5$. Zerfällt mit PCl_5 in Wasser und Dimethylpyron.

Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{14}H_{14}O_5$ bei mehrstündigem Kochen von Diacetylaceton mit Acetessigester, festem Natriumäthylat und Benzol (Feist, Belart, *B.* **28**, 1827). Man versetzt mit Wasser und extrahirt mit Aether, der nur die Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$ aufnimmt. — Gelbe Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Verbindung $C_{16}H_{23}O_9N_5$. *B.* Beim Einleiten von HCN-Gas in die mit wenig NH_3 versetzte Lösung von Diacetylaceton in Essigester (Feist, Belart, *B.* **28**, 1822). — Flocken. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

***2,6-Dimethylpyron** $C_7H_8O_2 = O<^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):CH}>CO$ (*S. 1025*). *B.* Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht durch Kochen von Dehydracetsäure mit conc. Salzsäure (Collie, *Soc.* **59**, 617). — {Beim Erhitzen mit conc. Aetzbarytlösung ...., beim Aufkochen mit Eisessig,} ein bei 183—184° (corr.) schmelzendes 3,6-Dimethyl-2-Acetyl-1,8-Naphtendiol

$C_{14}H_{14}O_3$ (Hptw. Bd. III, S. 176) liefert {(Collie, Myers, *Soc.* **63**, 116)}. Der * Körper $C_{14}H_{16}O_4$ (*S. 1025, Z. 15 v. o.*) = $\begin{matrix} CH_3.C & CH & C.CH_2.CO.CH_3 \\ CH:C(OH).C.CO.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$ (?) liefert mit NH_3O ein Dioxim $C_{14}H_{18}O_4N_2$ und mit NH_3 Dimethylpropylonisochinolinol $C_{14}H_{15}O_2N$ (Hptw. Bd. IV, S. 374) (Collie, Wilsmore, *Soc.* **69**, 300).

2,6-Dimethylpyron vereinigt sich mit Säuren HX zu salzartigen Verbindungen $CO<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH:C(CH_3)\end{matrix}>O<\begin{matrix}H\\X\end{matrix}$ (?) (C., Tickle, *Soc.* **75**, 710). Leitfähigkeit des Hydrochlorids und Oxalats: Kellas, *Soc.* **75**, 717; C., T., *Soc.* **75**, 710.

Verbindungen mit Säuren (C., T.) $C_7H_8O_2.HCl + 2H_2O$ (vgl. Feist, *B.* **25**, 1068; C., *Soc.* **59**, 620; C., T., *Soc.* **75**, 710). Tafeln. Schmelzp.: 83—85°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 154° und ist sehr hygroskopisch. Das Hydrochlorid kann unverändert aus Wasser umkrystallisirt werden, verliert auch bei längerem Liegen nur wenig Salzsäure und bleibt im Vacuum über Aetznatron so gut wie unverändert. — $(C_7H_8O_2)_2H_2PtCl_6$. Krystalle aus Wasser. — $C_7H_8O_2.HBr$. Dünne, durchsichtige Platten. — $C_7H_8O_2.HJ$. Lange Nadeln. — $C_7H_8O_2.HNO_3$. Rhombische Platten aus Salpetersäure. — Chloracetat. $C_7H_8O_2.C_2H_3ClO_2$. Nadeln. — Oxalat. $(C_7H_8O_2)_2H_2C_2O_4$. Schmelzp.: 121—122°. — Tartrat. $C_7H_8O_2.C_4H_6O_6$. Zu Gruppen vereinigte Nadeln. — Pikrat. $C_7H_8O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystalle. Schmelzp.: 101—102°.

2) ***Triacetylmethan, α-Diacetyl-β-Propenol*** $(CH_3.CO)_3CH = (CH_3.CO)_2C:C(OH).CH_3$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 60,5 g Acetylaceton (S. 530) in absolutem Aether mit 13,9 g Natrium, fügt darauf 42 g Acetylchlorid hinzu und lässt 12 Stunden stehen (Nef, *A.* **277**, 71). Man fractionirt das ölige Product. Die bei 110° unter 23 mm siedende Fraction behandelt man in ätherischer Lösung mit verdünnter Soda. Man säuert die alkalische Lösung mit Schwefelsäure an und extrahirt die saure Lösung mit Aether. — Oel. Kp_{19}: 104°. Kp: 203—204° (nicht ganz unzersetzt). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelroth gefärbt.

I. * Triketone $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 1025—1026*).

3. 1-Methyl-1,3,3,5,5-Pentachlorcyclohexantrion (2,4,6) $C_7H_3O_3Cl_5 = CH_3.CCl<\begin{matrix}CO.CCl_2\\CO.CCl_2\end{matrix}>CO$. *B.* Trockenes Methylphloroglucin wird in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und unter Kühlung trockenes Chlor eingeleitet (Schneider, *M.* **20**, 405). — Glänzende Tafeln aus Benzol oder Aether. Rhombisch (v. Lang). Schmelzp.: 50°. Kp_{26-28}: 149—150°. Von campherähnlichem Geruch. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Liefert mit Zinnchlorür Dichlormethylphloroglucin, mit Wasser Dichloressigsäure und Dichlormethyl-α-Chloräthylketon(?).

4. Ketone $C_8H_{10}O_3$.

1) ***Filicinsäure, Diënolform des 1,1-Dimethyl-Cyclohexantrion (2,4,6)*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(OH):CH\\C(OH):CH\end{matrix}>CO$ oder $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CO\quad CH\\C(OH):CH\end{matrix}>COH$. *B.* Beim Behandeln von Filixsäure (s. Hptw. Bd. II, S. 1967 und Spl. dazu) mit 15%iger Natronlauge und Zinkstaub (Böhm, *A.* **302**, 173); daneben entstehen flüchtige Fettsäuren und Homologe des Phloroglucins (B., *A.* **307**, 256). — Farblose, kleine Würfel oder unregelmässige Oktaëder (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 213—215° (Bräunung); bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirend. Löslich in 70 Thln. siedendem Wasser und 10 Thln. siedendem Alkohol, schwer in Aether und Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Zersetzt sich theilweise beim längeren Stehen ihrer Lösungen unter Gelbfärbung und Entwickelung des Geruchs nach Fettsäuren. Wird von Natriumamalgam selbst bei Wasserbadtemperatur nicht angegriffen. Die verdünnte, wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ roth, die conc. alkoholische rothbraun gefärbt. Ammoniakalische Ag-Lösung und $KMnO_4$-Lösung werden reducirt. Bei der Oxydation mit 6%iger $KMnO_4$-Lösung unter mässigem Erwärmen entsteht Dimethylmalonsäure neben Essigsäure und Isobuttersäure. Beim Schmelzen mit KOH tritt theilweise Zersetzung in Essigsäure, Isobuttersäure und einen die Fichtenspahnreaction gebenden Körper ein. Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl nicht den Methyläther, sondern wahrscheinlich eine im Kerne methylirte, secundäre Filicinsäure (Schmelzp.: 78°). Die mit farblosem Anilin versetzte alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen oder längerem Stehen rothviolett. Die krystallisirte Säure giebt, mit wenig Eisessig oder Acetanhydrid und Anilin erwärmt, allmählich

smaragdgrüne Färbung (charakteristisch). Die Salze sind sämmtlich amorph und sehr unbeständig und, mit Ausnahme des Pb- und Hg-Salzes, voluminöse, weisse Niederschläge; fast alle leicht löslich in Wasser.

Monomethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_8H_9(OCH_3)O_2$. *B.* Aus Filicinsäure in methylalkoholischer Lösung und HCl (BÖHM). — Prismen (aus heissem Essigester). Schmelzp.: 208°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und siedendem Wasser. Fast unlöslich in Petroleumäther, leicht löslich in Alkalien. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung violettroth.

Monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9(OC_2H_5)O_2$. Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 215°. Löst sich erheblich schwerer in Alkohol, als der Methyläther. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ hellpurpurroth gefärbt (BÖHM).

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_8(OC_2H_5)_2O$. *B.* Aus dem Monoäthyläther durch 6-stdg. Kochen mit Jodäthyl und alkoholischer Kalilauge (BÖHM). — Tafeln oder Prismen (aus warmem Petroleumäther). Schmelzp: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in Petroleumäther, schwer in warmem Wasser, unlöslich in Alkalien. Reagirt in wässeriger oder alkoholischer Lösung nicht mit $FeCl_3$.

Diacetylfilicinsäure $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_8(O.CO.CH_3)_2O$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Filicinsäure mit 5 Thln. Acetanhydrid (BÖHM, *A.* **307**, 261). — Dünne Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—85°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und warmem Wasser, sehr wenig in Petroleumäther. Die trockenen Krystalle färben sich bei längerer Aufbewahrung allmählich intensiv roth. Die wässerige Lösung reagirt nicht mit $FeCl_3$.

Filicinsäuredichlorid (Dimethyldichlorcyclohexadiënon) $C_8H_8OCl_2$. *B.* Aus Filicinsäure durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. PCl_5 in der Kälte (BÖHM, *A.* **307**, 263). — Platten (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 79—80° (bei 60° wieder krystallinisch erstarrend). Ziemlich leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Reagirt in alkoholischer Lösung nicht mit $FeCl_3$.

Verbindung $C_8H_9O_4Cl_2P = C_8H_9(O.POCl_2)O_2$. *B.* Entsteht neben Filicinsäuredichlorid bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf Filicinsäure, sowie auch aus Filicinsäure und Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur (BÖHM). — Prismen (aus Aether). Täfelchen (aus Chloroform). Schmelzp.: 158—160° (Zersetzung). Wird durch heisses Wasser unter Rückbildung von Filicinsäure zersetzt.

Tetrachlorfilicinsäure $C_8H_6O_3Cl_4$. *B.* Beim Einleiten (3/4 Stunden) von trockenem Cl-Gas in eine Lösung von (5,0 g) Filicinsäure in (200 g) wasserfreiem Chloroform (BÖHM, *A.* **307**, 280). — Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 83—84°. Nach Chloralhydrat riechend. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Die alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ keine Rothfärbung. Wird durch kaltes Wasser langsam, schneller beim Erwärmen, in CO_2 und symmetrisches Tetrachlordimethylacetylaceton (S. 533) gespalten.

Monobromderivat der Filicinsäure $C_8H_7O_3Br$(?). *B.* Entsteht aus Di-, Tri- und Tetrabromfilicinsäure, am besten aus Tribromfilicinsäure durch 8—10-stdg. Erwärmen mit 50 Thln. Eisessig im Wasserbade (BÖHM, *A.* **307**, 268). — Intensiv orangerothe, kleine, quadratische Tafeln und Würfel (aus Eisessig). Zersetzt sich unter Verfärbung oberhalb 250°, schwer löslich in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Aceton. Wird durch Natriumamalgam in Filicinsäure zurückverwandelt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht neben kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren Dimethylmalonsäure.

Dibromfilicinsäure $C_8H_8O_3Br_2$. *B.* Durch Bromiren (2 Mol.-Gew. Br) der Filicinsäure in Eisessig unter Eiskühlung (BÖHM). — Farblose Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Sehr unbeständig an der Luft. Geht allmählich, sowie auch beim Kochen mit Wasser oder Digeriren mit Eisessig in das Monobromderivat der Filicinsäure über. Sodalösung spaltet unter Gelbfärbung sofort HBr ab.

Tribromfilicinsäure $C_8H_7O_3Br_3$. *B.* Entsteht neben wenig Tetrabromfilicinsäure bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf trockene Filicinsäure oder eine nicht gekühlte Lösung derselben in Eisessig (BÖHM). — Tafeln oder Prismen (aus siedendem CS_2). Schmelzp.: 132° (gegen 120° Gelbfärbung). Leicht löslich in Aether und Alkohol, reichlich in siedendem Benzol unter theilweiser Zersetzung, schwer in siedendem Wasser, fast unlöslich in Petroleumäther. Geht durch Digestion mit Eisessig oder Kochen mit Wasser in Monobromfilicinsäure über. Sodalösung spaltet ebenfalls HBr ab.

Tetrabromfilicinsäure $C_8H_6O_3Br_4$. *B.* Bildet sich in geringer Menge bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Filicinsäure, sowie aus Di- und Tribromfilicinsäure und Brom in alkoholischer Lösung, am besten durch Einwirkung von 6 Thln. Brom auf 1 Thl. mittels wässeriger Kalilauge gelöster Filicinsäure (BÖHM). — Prismen und Tafeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Verändert sich an der Luft nicht, zersetzt sich unter Gelbfärbung bei längerem Erhitzen auf 100°. Kochendes Wasser greift nicht an, dagegen siedender Alkohol. Längeres Kochen mit Eisessig liefert das Monobromderivat der Filicinsäure. Sodalösung zersetzt beim Erwärmen unter Bildung einer krystallisirten Säure $C_7H_7O_3Br$ (s. S. 265). Durch Einwirkung von 5—10%iger Kalilauge entsteht Hexabromdimethylacetylaceton (S. 533). Die alkoholische Lösung der Tetrabromfilicinsäure reagirt nicht mit $FeCl_3$; aus Jodkaliumlösung macht sie Jod frei.

2) ***1,3-Dimethyl-Cyclohexantrion(2,4,6)*** $CH_3.CH<\begin{matrix}CO.CH(CH_3)\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>CO$.

1,3,5,5-Tetrachlorderivat $C_8H_6O_3Cl_4 = CH_3.CCl<\begin{matrix}CO.CCl(CH_3)\\CO\text{———}CCl_2\end{matrix}>CO$. *B.* Trockenes Dimethylphlorogluein wird in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und trockenes Chlor eingeleitet (SCHNEIDER, *M.* **20**, 415). — Monokline (v. LANG) Tafeln (aus Ligroïn) von campherartigem Geruch. Schmelzp.: 44°. Kp_{26-28}: 149—150°. Ist gegen Wasser ziemlich beständig. Liefert mit Zinnchlorür und Essigsäure Chlordimethylphloroglucin.

5. 1, 3, 5 - Trimethyl - 1, 3, 5 - Trichlorcyclohexantrion(2,4,6) $C_9H_9O_3Cl_3 = CH_3.CCl<\begin{matrix}CO.CCl(CH_3)\\CO.CCl(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Trockenes Trimethylphloroglucin wird in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und trockenes Chlor eingeleitet (SCHNEIDER, *M.* **20**, 419). — Tafelförmige, monokline (v. LANG) Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 49—50°. Kp_{26-28}: 141°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Ligroïn. Ist gegen kaltes Wasser vollkommen beständig. Bildet bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure Trimethylphloroglucin.

6. 1, 3, 5 - Triäthyl - Cyclohexantrion(2, 4, 6), Triäthylphloroglucin $C_{12}H_{18}O_3$ *s. Bd. III, S. 315.*

K. *Ketone $C_nH_{2n-6}O_4$ und $C_nH_{2n-8}O_4$ (*S. 1027*).

1. *Oxalyldiaceton, Oktantetron(2,4,5,7) $C_8H_{10}O_4 = CH_3.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1027*). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure entsteht Diphenyldimethyldipyrazol $C_{20}H_{18}N_4$ (Hptw. Bd. IV, S. 1262).

1a. Tetraacetyläthan, 3,4-Diäthanoylhexandion(2,5) $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3.CO.CH(CO.CH_3).CH(CO.CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus Natrium-Acetylaceton (S. 530), vertheilt in absolutem Aether, und Jod (MULLIKEN, *Am.* **15**, 530; ZANETTI, *G.* **23** II, 305). Entsteht auch bei der Elektrolyse einer Lösung von Acetylaceton in Alkohol von 50% (M.). — Würfel. Schmelzp.: 191,2° (corr.). Sehr wenig löslich in Benzol, Wasser und Aether. Vitriolöl erzeugt 1,3-Dimethyldiacetylfuran (Hptw. Bd. III, S. 728). Beim Kochen mit essigsaurem Ammoniak + Eisessig entsteht 2,5-Dimethyldiacetylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 102). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violettroth gefärbt.

1b. Tetracetylpropan, Methylenbisacetylaceton, 3,5-Diäthanoylheptandion(2,6)

$C_{11}H_{16}O_4 = \begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO.CH_3\\ \quad\quad >CH_2\\CH_3.CO.CH.CO.CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Zufügen einiger Tropfen Piperidin zur eisgekühlten Mischung von Acetylaceton (S. 530) mit 40%iger Formaldehydlösung (SCHOLTZ, *B.* **30**, 2296). — Syrupdicke, wasserhelle Flüssigkeit (SCH.). Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 87—88° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 1025 Anm.). Liefert mit NH_3 Diacetyldihydrolutidin (Spl. zu Bd. IV, S. 102).

2. *Keton $C_6H_4O_4$ (*S. 1027*).

Tetrachlortetraketohexamethylen $C_6O_4Cl_4 = CCl_2<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>CCl_2$ (*S. 1027*). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* **24** I, 163.

Dichlordibromtetraketohexamethylen $C_6O_4Cl_2Br_2 = CBrCl<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>CClBr$ (*S. 1027*). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* **24** I, 164.

3. 1,1-Diäthanoyl-Cyclopropandion(2,3), *αβ*-**Diketo**-*γ*-**Diacetyltrimethylen**

$C_7H_6O_4$ = $CH_3.CO.C.CO.CH_3$ / CO.CO (ring).

αβ-Diimino-*γ*-Diacetyltrimethylen(?) $C_7H_8O_2N_2$ = $CH_3.CO.C.COCH_3$ / HN:C C:NH ? *B.* Durch Einwirkung einer Auflösung von wenig Na in Alkohol auf Cyaniminomethylacetylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) (W. Traube, *B.* 31, 2945). — Gelbgrüne Krystalle aus viel Alkohol. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung einer violetten, dann grünen Lösung.

4. Methenylbisacetylaceton, 3,5-Diäthanoyl-Hepten(3)-dion(2,6) $C_{11}H_{14}O_4$ = $(CH_3.CO)_2C:CH.CH(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Aethoxymethylenacetylaceton (S. 118) (15,6 g in 50 g absolutem Alkohol) und pulverisirtem Kaliumacetylaceton (S. 530) (13,8 g) und Versetzen der Lösung des resultirenden Kaliumsalzes (gelbe bis orangefarbene Prismen) in wenig Wasser mit verdünnter Schwefelsäure (Claisen, *A.* **297**, 69; D.R.P. 79087; *B.* **28** Ref., 366). — Farblose Prismenrosetten aus heissem Essigäther und Benzol. Schmelzp.: 117—118°. Kaum löslich in Ligroïn, reichlich in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht in warmem Alkohol; intensiv bitter. Liefert durch Einwirkung von conc. wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Diacetyllutidin (Spl. zu Bd. IV, S. 185), beim Kochen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes m-Oxydiacetyltoluol (Spl. zu Bd. III, S. 273).

L. Ketone $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Methylenbishydroresorcin $C_{13}H_{16}O_4$ = $CH_2.CO.C—CH_2—CH.CO.CH_2$ / $CH_2.CH_2.C(OH)$ $CO.CH_2.CH_2$. *B.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Dihydroresorcin (Hptw. Bd. II, S. 905) und Formaldehyd (Merling, *A.* **278**, 30). — *Darst.*: Vorländer, Kalkow, *A.* **309**, 356. — Glänzende Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroleumäther und heissem Wasser, leicht in Soda. Verhält sich wie eine einbasische Säure. Die alkoholische oder wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ braun. Liefert mit alkoholischem Ammoniak Dekahydroacridindion (Spl. zu Bd. IV, S. 342). Wird durch kochendes Barytwasser zu einer zweibasischen Monocarbonsäure $C_{13}H_{18}O_5$ (Schmelzp.: ca. 77°) aufgespalten; durch Einwirkung von kalter Kalilauge entsteht eine isomere Säure vom Schmelzp.: 62—65° (s. S. 389—390). Giebt beim Kochen mit Acetanhydrid Oktohydroxanthendion $C_{13}H_{14}O_3$ (s. Spl. zu Bd. III, S. 737). — $Na.C_{13}H_{15}O_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Methylenbishydroresorcin und CO_2-freier Natronlauge in alkoholischer Lösung (V., K.). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Oxalyldimesityloxyd $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:CH.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.CH:C(CH_3)_2$ (?) *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Mesityloxyd (S. 515) und 1 Mol.-Gew. Oxaläther, gelöst in Aether, und 2 At.-Gew. Natrium unter Kühlung (Claisen, *A.* **291**, 136). — Kanariengelbe Nädelchen (aus wenig heissem Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien.

3. Methylenbishydroorcin $C_{15}H_{20}O_4$ = $CH_3.CH.CH_2.CO$ $(OH)C.CH_2.CH.CH_3$ / $CH_2.CO.CH—CH_2—C.CO.CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methyldihydroresorcin (S. 536) (Vorländer, Kalkow, *A.* **309**, 370). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. Giebt mit NH_3 ein Acridinderivat.

4. Methylenbisdimethylhydroresorcin $C_{17}H_{24}O_4$ = $(CH_3)_2C.CH_2.CO$ $CO.CH_2$. / $CH_2.CO.CH.CH_2.C:C(OH)$. / $C(CH_3)_2$ / CH_2. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (S. 536) (wässerige Lösung) und Formaldehydlösung als voluminöser Niederschlag von weissen Nadeln (Vorländer, Erig, *A.* **294**, 316). — Schmelzp.: 187—188° (Vorländer, Kalkow, *A.* **309**, 370). Wird von kochender Alkalilauge kaum verändert. Geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Acetanhydrid in Tetramethyloktohydroxanthendion (s. Spl. zu Bd. III, S. 737) über.

M. Ketone mit fünf und sechs Sauerstoffatomen.

1-Methyl-2,5,5-Triäthanoyl-Cyclopenten(1)-dion(3,4) $C_{12}H_{12}O_5$ = $CO.C(CO.CH_3):C.CH_3$ / CO————$C(COCH_3)_2$.

Diimino-Methyl-Triacetyl-Cyclopenten $C_{12}H_{14}O_3N_2$ = $HN:C.C(CO.CH_3):C.CH_3$ / $HN:C$ —— $C(COCH_3)_2$. *B.* Durch Lösen von αα-Tetraacetyl-ββ-Diiminobutan (s. u.) in heissem Wasser (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2945). — Derbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 194—198°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser.

3,6-Diäthanoyl-Oktantetron(2,4,5,7) $C_{12}H_{14}O_6$ = $(CH_3.CO)_2CH.CO.CO.CH(CO.CH_3)_2$.

αα-Tetraacetyl-ββ-Diiminobutan $C_{12}H_{16}O_4N_2$ = $(CH_3.CO)_2CH.C(:NH).C(:NH).CH(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von 2 Mol.-Gew. Cyan in die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton (S. 530). Durch Einwirkung von Acetylaceton auf die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung von Cyaniminomethyl-Acetylaceton (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2944). — Hellgelbe Tafeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Geht beim Lösen in heissem Wasser in Diimino-Methyl-Triacetylyclopenten (s. o.) über.

XXX. *Ketazine (*S. 1027—1028*).

Darst. Man übergiesst 1 Mol.-Gew. gepulvertes Hydrazinsulfat mit 2 Mol.-Gew. des betreffenden Ketons und setzt allmählich unter Umschütteln etwas mehr als 2 Mol.-Gew. 20%iger Natronlauge zu. Dann wird ausgeäthert und destillirt (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 315).

Ketazine von der allgemeinen Formel $N{<}^{N:C(CH_3).R}_{C(CH_3)-R}$ lagern sich beim Zusammenbringen mit Maleïnsäure in Pyrazoline $NH{<}^{N\text{———}CR}_{CR(CH_3).CH_2}$ um (CURTIUS, ZINKEISEN).

Dimethylmethylenhydrazin $(CH_3)_2C:N.NH_2$ *s. Spl. zu Bd. I, S. 1160.*

1. *Bisdimethylazimethylen, Dimethylketazin $C_6H_{12}N_2$ = $(CH_3)_2C:N.N:C(CH_3)_2$ (*S. 1028*). *B.* Bei der Destillation von Acetonsemicarbazon (Spl. zu Bd. I, S. 1483) (SCHOLTZ, *B.* **29**, 611). — Kp_{37}: 54,2°. D^{20}_4: 0,8426. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373, 391. Maleïnsäure erzeugt maleïnsaures Trimethylpyrazolin $C_6H_{12}N_2.C_4H_4O_4$ (Hptw. Bd. IV, S. 491).

2. *Bismethyläthylazimethylen, Methyläthylketazin $C_8H_{16}N_2$ = $(CH_3)(C_2H_5)C:N.N:C(CH_3)(C_2H_5)$ (*S. 1028*). *B.* Entsteht neben Hydrazodicarbonimid bei der trockenen Destillation von Butanon(2)-Semicarbazon (SCHOLTZ, *B.* **29**, 612). — Kp: 167—168° (SCH.). Kp_{37}: 85,7°. D^{20}_4: 0,8404. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373, 391.

3. *Bismethylpropylazimethylen, Methylpropylketazin $C_{10}H_{20}N_2$ = $(CH_3)(C_3H_7)C:N.N:C(CH_3)(C_3H_7)$ (*S. 1028*). *B.* Bei der Destillation von Pentanon(2)-Semicarbazon (SCHOLTZ, *B.* **29**, 612).

S. 1028, Z. 21 v. u. vor: „J. pr." ist einzuschalten: „B. **22**, *2164".*

XXXI. *Ketoxime (*S. 1028—1034*).

B. Aus den entsprechenden secundären Nitroverbindungen $R.CH(NO_2).R_1$ durch Reduction mit Zinnchlorür und starker Salzsäure (KONOWALOW, *Ж.* **30**, 960; *C.* **1899** I, 597).

A. *Derivate der Ketone $C_nH_{2n}O$ (*S. 1029—1031*).

1. *Acetoxim, Isonitrosopropan, Propanoxim(2) C_3H_7ON = $(CH_3)_2C:NOH$ (*S. 1029*). *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Propylpseudonitrol CH_3.

$C(NO)(NO_2).CH_3$ mit NH_3O, $(NH_4)_2S$ oder mit KHS-Lösung (SCHOLL, LANDSTEINER, *B.* **29**, 88). Geschwindigkeit der Bildung von Acetoxim in verschiedenen Lösungen: PRATI, *G.* **24** II, 310. — $D^{75}{}_4$: 0,8868. Molekulares Brechungsvermögen: 33 (EYKMAN, *R.* **12**, 180). Liefert mit $NaHSO_3$ *Krystalle, welche durch verdünnte Säuren in Aceton, Schwefelsäure, schweflige Säure und NH_3 zerlegt werden (Z. 24—26 v. o. sind die anders lautenden Angaben zu streichen).* Liefert in wässeriger Lösung mit Brom, bei Gegenwart von Pyridin, 2-Nitroso-2-Brompropan (PILOTY, *B.* **31**, 454). Durch elektrolytische Oxydation entsteht Propylpseudonitrol neben anderen Nitroverbindungen (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 871). N_2H_4 erzeugt Dimethylmethylenhydrazin $(CH_3)_2C:N.NH_2$ (Spl. zu Bd. I, S. 1160). Mit N_2O_4 + Aether entsteht neben Propylpseudonitrol das $\alpha\alpha$-Trimethyldinitroazooxymethan $C_6H_{12}N_4O_5$ (s. u.) (SCHOLL, BORN, *B.* **28**, 1366). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetoxims entstehen zwei isomere Benzoylderivate (J. SCHMIDT, *B.* **31**, 3225). Physiologische Wirkung des Acetoxims: MODICA, *C.* **1897** II, 500.

$C_3H_6NO.Na$. *B.* Durch Behandlung von gepulvertem Natramid unter Benzol mit Acetoxim (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 461). Rein weisses Pulver. — **Kupferchlorüracetoxim** $(C_3H_7ON)_2CuCl$. *B.* Aus Acetoxim und Kupferchlorür in Benzollösung oder Kupferchlorid in wässeriger Lösung (COMSTOCK, *Am.* **19**, 490). Farblose, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: unscharf bei 96°. — **Kupferbromüracetoxim** $(C_3H_7ON)_2CuBr$. Hexagonale Tafeln oder durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 121—122° (COMSTOCK).

N-Methylacetoximperjodid $C_4H_{10}ONJ_3 = (CH_3)_2C{<}{}^{N(CH_3).HJ.J_2}_{O}$. *B.* Beim Erhitzen von Acetoxim und Methyljodid und Eindampfen der rothen Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **71**, 577). — Rothe Krystalle von grünem Reflex. Giebt bei der Hydrolyse Aceton und β-Methylhydroxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139 u. Spl. dazu).

Chloralacetoxim $C_5H_8O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).O.N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetoxim und Chloral (S. 473) in Petroleumäther (v. HEYDEN Nachflg., D.R.P. 66 877; *Frdl.* **III**, 994). — Schmelzp.: 72°.

* **Hydroxylaminoisobuttersäurenitril** $C_4H_8ON_2 = (CH_3)_2C(NH.OH).CN$ (*S. 1029, Z. 12 v. u.*). {*B.* . . . . . . 35 g Acetoxim mit 20 g conc. HCN (MÜNCH, *B.* **25**, 2070);} VON MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1552). — *Darst.* Beim Stehen, bis zu beginnender Braunfärbung, von 20 g reinem Acetoxim mit 7,5 g wasserfreier Blausäure (MÜNCH, *B.* **29**, 62). — Monokline Tafeln aus Aether). Ziemlich leicht löslich in Aether, nicht in Ligroïn. Zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Mit conc. Salzsäure entsteht Hydroxylaminoisobuttersäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1246).

$\alpha\alpha$-**Tetramethyldinitroazooxymethan** $C_6H_{12}O_5N_4 = (CH_3)_2C(NO_2).N.N.C(CH_3)_2.NO_2$ (die beiden N über O verbrückt: $N\diagdown\diagup N$ mit O).

B. Entsteht neben Propylpseudonitrol bei 3-stdg. Stehen von 37 g Acetoxim, gelöst in 370 g Aether, mit 23,1 g NO_2 (SCHOLL, BORN, *B.* **28**, 1366). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Aceton und Eisessig, wenig in warmem Ligroïn.

Chloracetoxim $C_3H_6ONCl = CH_2Cl.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Entsteht neben wenig Methylglyoxim (S. 492) durch allmähliches Eintragen bei 0° von einer kalt gesättigten Lösung von 7,14 g $NH_3O.HCl$ + 14 g krystallisirter Soda in 10 g reines Chloraceton (S. 502) (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1552). — Bei der Einwirkung von Alkalien wird das Chlor herausgenommen unter Bildung klebriger Producte; von NH_3 wird Chloracetoxim in das Trioxim des Triacetonylamins (Spl. zu Bd. I, S. 1231), von Piperidin in Piperidylacetoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 22) übergeführt (M., *B.* **31**, 2396). — Oel. Kp_{727}: 171° (unter geringer Zersetzung). Kp_9: 71,2°. Kp_{21}: 84,5°. Kp_{45}: 98°.

Bromacetoxim $C_3H_6ONBr = CH_2Br.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus 50 g Bromaceton (S. 502), 24 g $NH_3O.HCl$ und 50 g kryst. Soda, gelöst in Wasser, bei 0° (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1556). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 36,5°. Kp_8: 82,8° (in kleinen Mengen unzersetzt). Verpufft, rasch erhitzt. Greift heftig die Augen an.

Jodacetoxim $C_3H_6ONJ = CH_2J.C(:N.OH).CH_3$. Schmelzp.: 64,5° (SCH., M.).

Isonitrosoacetoxim $CH_3.C(:N.OH).CH:N.OH$ *s. Methylglyoxim Hptw. Bd. I, S. 971 und Spl. Bd. I, S. 492.* — **Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton** $C_6H_9O_3N_3$: *1-Methyl-3-Oximinoäthyl-Isoxazolonoxim(2) s. S. 503.*

* **Chlornitrosoacetoxim, Chlormethylglyoxim** $C_3H_5O_2N_2Cl = CH_3.C(N.OH).CCl(N.OH)$ (*S. 1029*). Schmelzp.: 182—183° (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 320). Rauchende, grüne Salpetersäure erzeugt Chlorisonitrosoaceton (S. 505).

Nitroacetoxim $C_3H_6O_3N_2 = CH_3.C(:N.OH).CH_2.NO_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Nitromethylisoxazolon (S. 183) mit überschüssiger, conc. Kalilauge (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2100). — Gelbes Oel. Leicht löslich in Wasser und Alkalien.

Dibromnitroacetoxim, 1-Nitro-1,1-Dibrom-Propanoxim(2) $C_3H_4O_3N_2Br_2 = CH_3.C(:N.OH).CBr_2.NO_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 2 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von Nitromethylisoxazolon (S. 183) in Wasser (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2100). Aus Nitroacetoxim und Brom (J.). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Aether und Alkohol. Zerfällt bei mehrtägigem Stehen in HBr und $C_3H_3BrO_3N_2$ (?) (Schmelzp.: 62°).

Isonitrosonitroacetoxim, Nitromethylglyoxim $C_3H_5O_4N_3 = CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).NO_2$ (vgl. BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 209). *B.* Aus Acetylmethylnitrolsäure (S. 505) und $NH_3O.HCl$ (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 320; vgl. B., TRYLLER, *A.* **283**, 221). — Krystallisirt aus Aether in grossen, klaren Prismen oder Tafeln, die an der Luft sofort matt werden und dann bei 97—98° unter partieller Zersetzung schmelzen. Lässt sich nur in offenen Gefässen längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht N_2O, CO_2, etwas NO, Oxalsäure u. s. w. $NaHCO_3$ spaltet in einen Körper $C_6H_8O_4N_4$ (s. u.) und salpetrige Säure. Kalte, conc. Salzsäure erzeugt Chlorisonitrosoaceton (S. 505), $NH_3O.HCl$, N_2O und wenig Chlormethylglyoxim (Hptw. Bd. I, S. 1029, Z. 10 v. u.). Bei der Oxydation mit grüner, rauchender Salpetersäure entsteht Nitromethylglyoximhyperoxyd (s. u.).

Nitromethylglyoximhyperoxyd $C_3H_3O_4N_3 = \begin{matrix} CH_3.C\text{——}C.NO_2 \\ \because \quad\quad \because \\ N.O.O.N \end{matrix}$. *B.* Man trägt 1 Thl. Nitromethylglyoxim (s. o.) allmählich in 4—5 Thle. Salpetersäure (D: 1,37) ein, die vorher mit N_2O_3 gesättigt worden ist (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 325). Man verdünnt mit dem 3-fachen Volumen Wasser. — Glasglänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 66—67°. Unlöslich in kalter Natronlauge.

Körper $C_6H_8O_4N_4$ (SCHMITZ'scher Körper) $\begin{matrix} CH_3.C & C:NO & NOH \\ \because & \because \quad \because & \because \\ NOH & ON:C—C.CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. $NaHCO_3$-Lösung in eine wässerige Lösung von Nitromethylglyoxim (s. o.) (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 327; STEFFENS, BEHREND, *A.* **309**, 242). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—191° unter heftiger Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol u. s. w., leicht in Alkalien. Grüne, rauchende Salpetersäure erzeugt einen Körper $C_3H_3O_5N_3$ (s. u.). Kochende Natronlauge spaltet NH_3 ab. Wird beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure und Essigsäure gespalten. Die Lösung in 2 Aeq. Alkali wird nach längerem Stehen oder einmaligem Aufkochen durch Säure nicht mehr gefällt.

Diacetylverbindung $C_{10}H_{12}O_6N_4$. *B.* Aus dem SCHMITZ'schen Körper und 2 Mol.-Gew. Acetanhydrid beim Erwärmen (ST., B.). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzpunkt: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Benzol.

Dibenzoylverbindung $C_{20}H_{16}O_6N_4$. Nädelchen (aus viel siedendem Eisessig). Schmelzpunkt: 220—225° (Zersetzung; bei 200° Bräunung). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (STEFFENS, BEHREND, *A.* **309**, 244).

Körper $C_3H_3O_5N_3$. *B.* Beim Behandeln des Körpers $C_6H_8O_4N_4$ (s. o.) mit grüner, rauchender Salpetersäure (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 328). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 113,5—115°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether.

Verbindung $C_6H_8O_4N_4$ (TRYLLER'scher Körper) $\begin{matrix} CH_3.C & C & C & C—CH_3 \\ \because & \because & \because & \because \\ NOH & NO— & ON & NOH \end{matrix}$? *B.* Durch Einwirkung von NH_2OH auf das durch Erwärmen der Acetylmethylnitrolsäure (S. 505) entstehende Zersetzungsproduct (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 230; ST., B., *A.* **309**, 246). — Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 140° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Liefert mit HNO_3 die Verbindung $C_6H_6O_5N_4$ (S. 549). Wird durch Kochen mit Säuren unter Bildung von NH_3, NH_2OH und Essigsäure zerlegt; daneben entstehen kleine Mengen Oxalsäure und das dem TRYLLER'schen Körper zu Grunde liegende Keton. Die mit 2 Aeq. Alkali bereitete, gelb gefärbte Lösung giebt nach einmaligem Aufkochen beim Ansäuern die unveränderte Verbindung, bei längerem Kochen entsteht eine Verbindung $C_6H_6O_3N_4$ (S. 549). $KMnO_4$ oxydirt in der Kälte sofort zu HNO_3 und Essigsäure. — Chlorhydrat $C_6H_8O_4N_4.HCl$. Fällt aus der trockenen ätherischen Lösung als weisser, flockiger Niederschlag, der beim Behandeln mit Wasser, sowie beim Stehen über Natronkalk HCl verliert.

Dibenzoylverbindung (des TRYLLER'schen Körpers) $C_{20}H_{16}O_6N_4$. Feine, weisse Nadeln (aus heissem 90%igem Alkohol). Schmelzp.: 155—156,5° (bei 150° sinternd) (STEFFENS, BEHREND, *A.* **309**, 248).

Verbindung $C_6H_6O_5N_4$. *B.* Beim Erwärmen des TRYLLER'schen Körpers $C_6H_8O_4N_4$ mit 10 Thln. Salpetersäure (D: 1,14) und etwas salpetriger Säure (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 232). Man fällt durch Wasser. — Mikroskopische Krystalle (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Aether u. s. w.

Verbindung $C_6H_6O_3N_4$ = $CH_3.C.C \overset{N—O—N}{—} C.C.CH_3$ (NO—ON)? *B.* Entsteht durch längeres Kochen ($^1/_2$—$^3/_4$ Stunde) der Verbindung $C_6H_5O_4N_4$ (TRYLLER'scher Körper) (S. 548) mit $5^0/_0$iger Natronlauge und Fällen mit Säuren (STEFFENS, BEHREND, *A.* **309**, 249). — Glänzende, gelbliche Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 188—190° (oberhalb 150° Bräunung).

Cyanacetoxim $C_4H_6ON_2$ = $CH_3.C(N.OH).CH_2.CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Hptw. Bd. I, S. 1454 u. Spl. dazu) und $NH_3O.HCl$ (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 121). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 96°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol. Lagert sich beim Kochen mit Wasser in Methylisoxazolonimid $C_4H_6ON_2$ (s. u.) um. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird NH_3O abgespalten. Reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid.

Methylisoxazolonimid $C_4H_6ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ CH_2.C:NH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Cyanacetoxim (s. o) mit Wasser (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 121). — Federförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Verbindet sich mit HCl. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht NH_4Cl. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (s. u.), mit Diazobenzolchlorid eine gegen 109° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{10}ON_4$, die aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirt und bei längerem Erwärmen mit Salzsäure in NH_3 und Ketomethylisoxazolon-Phenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 906) zerfällt. — $C_4H_6ON_2.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetylderivat des Methylisoxazolonimids $C_6H_8O_2N_2$ = $C_4H_5ON_2.C_2H_3O$. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 169° (BURNS). Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

2. *Methyläthylketoxim, Butanoxim(2) C_4H_9ON = $CH_3.C(:NOH).C_2H_5$ (*S. 1030*).

D^{20}_4: 0,9232. n_D: 1,4428 (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1432).

3. *Ketoxime $C_5H_{11}ON$ (*S. 1030*).

1) ****Methyl-Normalpropylketoxim, Pentanoxim(2)*** $CH_3.C(:NOH).C_3H_7$ (*S. 1030*). Kp_{748} (i. Dampf): 168°. D^{20}_0: 0,90711 (KURSANOW, *Ж.* **30**, 269; *C.* **1898** II, 473). Kp_{725}: 165° (BORN, *B.* **29**, 94). Kp: 167°. D^{20}_4: 0,9095. n_D: 1,4450 (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1433; BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214).

2) ****Methylisopropylketoxim, 2-Methyl-Butanoxim(3)*** $(CH_3)_2CH.C(:NOH).CH_3$ (*S. 1030*).

2-Methyl-2-Chlor-Butanoxim(3), Amylennitrosylchlorid $C_5H_{10}ONCl$ = $(CH_3)_2CCl.C(:NOH).CH_3$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in kalt gehaltenes Trimethyläthylen (TILDEN, SUDBOROUGH, *Soc.* **63**, 482; vgl. TÖNNIES, *B.* **12**, 169). — *Darst.*: WALLACH, *A.* **245**, 246). — Krystalle. Schmelzp.: 74—75°. Beim Destilliren mit Wasserdampf hinterbleibt $NH_3O.HCl$. Beim Kochen mit Piperidin (+ Alkohol) entsteht Amylennitrolpiperidid (Hptw. Bd. IV, S. 8 u. 22), bei der Reduction: Amylamin.

3) ****Diäthylketoxim, Pentanoxim(3)*** $(C_2H_5)_2C:NOH$ (*S. 1030*). Kp: 165°. D^{20}_4: 0,9141. n_D: 1,4454 (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1433; BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215).

*Diäthylketondioxim (*S. 1030*) *ist hier zu streichen; vgl. „Methyläthylglyoxim" Hptw. Bd. I, S. 972 u. Spl. Bd. I, S. 493.*

4. *Ketoxime $C_6H_{13}ON$ (*S. 1030*).

1) ****Methylpseudobutylketoxim, Pinakolinoxim, 2,2-Dimethyl-Butanoxim(3)*** $CH_3.C(:NOH).C(CH_3)_3$ (S. *1030*). Schmelzp.: 77—78°. Kp_{748}: 171,6° (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1448). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Alkoholdämpfen (SCHOLL, BORN, *B.* **28**, 1364). NO_2, in die ätherische Lösung eingeleitet, erzeugt Pinakolinnitrimin (s. u.).

Pinakolinnitrimin $C_6H_{12}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C.C(CH_3):N.NO_2$. *B.* Bei 3-stdg. Stehen in der Kälte von 25 g Pinakolinoxim, gelöst in 250 g Aether, mit 18,8 g NO_2 (SCHOLL, BORN,

B. **28**, 1364). Man verdunstet die abfiltrirte und mit Natronlauge gewaschene Lösung und destillirt den Rückstand im Vacuum. — Oel. Kp_{10}: 81—83°. Mit NH_3O entsteht Pinakolinoxim. Wird beim Kochen mit Natriumäthylat nicht verändert.

2) ***Methyl-Normalbutylketoxim, Hexanoxim(2)*** $CH_3.C(:N.OH).C_4H_9$. Oel. Kp: 185° (fast unzersetzt). Kp_{112}: 138°. $D^{20}{}_4$: 0,8971. n_D: 1,4464. Dispersion: Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1426, 1433.

3) ***Methylisobutylketoxim, 2-Methyl-Pentanoxim(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.C(:NOH).CH_3$.

Methylisobutylketoximsulfonsäure $C_6H_{13}O_4NS = C_6H_{11}(NOH).SO_3H$. *B.* Aus Methylisobutylketonsulfonsaurem Baryum (S. 516) mit NH_4OCl in wässeriger Lösung (Kerp, Müller, *A.* **299**, 218). — Grosse Krystalle aus Alkokol. Schmelzp.: 185—190° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Aether. — $C_6H_{11}(NOH).SO_3Na$. Schöne, weisse Nadeln aus Alkohol; zersetzt sich bei 218°. — $(C_6H_{11}[NOH].SO_3)_2Ba + H_2O$. Schöne Blättchen aus Alkohol; zersetzt sich bei 200°.

4) ***Methyl-Secundärbutylketoxim, Gem.-Methyläthylacetoxim, 3-Methyl-Pentanoxim(2)*** $C_2H_5.CH(CH_3).C(:NOH).CH_3$.

3-Chlorderivat $C_6H_{12}ONCl = C_2H_5.CCl(CH_3).C(:N.OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von NOCl auf 3-Methylpenten(3) (Hptw. Bd. I, S. 119, Nr. 6) (Ipatjew, *Ж.* **31**, 433; *C.* **1899** II, 176). — Schmelzp.: 66—67°.

5) ***Aethyl-Isopropylacetoxim, 2-Methyl-Pentanoxim(3)*** $(CH_3)_2CH.C(:NOH).C_2H_5$.

2-Chlorderivat $C_6H_{12}ONCl = (CH_3)_2CCl.C(:N.OH).C_2H_5$. *B.* 2,8 ccm gem.-Dimethyl-Aethyläthylen (Hptw. Bd. I, S. 119, Nr. 5) werden in 4 ccm Amylnitrit gelöst und unter Kühlung tropfenweise 2,8 ccm rauchende Salzsäure zugesetzt. Nach 24 Stunden ist die ganze Masse erstarrt (Ipatjew, *Ж.* **31**, 429; *C.* **1899** II, 176). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr wenig in Ligroïn.

5. * Ketoxime $C_7H_{15}ON$ (*S. 1030*).

1) ****Normalbutyronoxim, Heptanoxim(4)*** $(C_3H_7)_2C:NOH$ (*S. 1030*). *B.* Entsteht auch bei der Reduction von s-Diäthyl-Propylpseudonitrol mit NH_3O (Born, *B.* **29**, 98). — Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. NO_2 (+ Aether) erzeugt s-Diäthyl-Propylpseudonitrol (S. 67).

3) ***Methylisoamylketoxim, 2-Methyl-Hexanoxim(5)*** $CH_3.C(:N.OH).C_5H_{11}$. Oel. Kp: 195—196°, unter partieller Zersetzung. $D^{20}{}_4$: 0,8881. n_D: 1,4448 (Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1427, 1433).

4) ***Gem.-Diäthylacetoxim, 3-Aethyl-Pentanoxim(4)*** $CH_3.C(:N.OH).CH(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{712}: 186—188,5° (Born, *B.* **29**, 100).

3-Chlorderivat $C_7H_{14}ONCl = CH_3.C(:N.OH).CCl(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von NOCl auf 3-Aethylpenten(2) (S. 19) (Ipatjew, *Ж.* **31**, 431; *C.* **1899** II, 176). — Schiefe Prismen aus heissem Essigester. Schmelzp.: 57—59°.

5) ***2,3-Dimethyl-Pentanoxim(4)*** $CH_3C(:N.OH).CH(CH_3).CH(CH_3)_2$.

2,3-Dimethyl-2,3-Dibrom-Pentanoxim(4) $C_7H_{13}ONBr_2 = (CH_3)_2CBr.CBr(CH_3).C(:N.OH).CH_3$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 92—93° (Kondakow, *Ж.* **26**, 10).

6. * Ketoxime $C_8H_{17}ON$ (*S. 1031*).

****Methyl-Normalhexylketoxim, Oktanoxim(2)*** $C_6H_{13}.C(:NOH).CH_3$ (*S. 1031*). Kp_{40}: 123°. $D^{20}{}_4$: 0.8858. n_D: 1,4511 (Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1433). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218).

7. * Methylnonylketoxim $C_{11}H_{23}ON = CH_3.C(:NOH).C_9H_{19}$ (*S. 1031*). Schmelzp.: 45° (Ponzio, *G.* **24** II, 277); 46° (Carette, *C.* **1899** II, 822). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

8a. Caprylonoxim $C_{15}H_{31}ON = (C_7H_{15})_2C:N.OH$. Tafeln (aus kaltem, verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 19,5—20° (Kipping, *Soc.* **63**, 455). Sehr leicht löslich in Holzgeist, Aether und Ligroïn.

8b. Nonylonoxim $C_{17}H_{35}ON = (C_8H_{17})_2C:N.OH$. Wachsartige Tafeln. Schmelzp.: 11° bis 12° (Kipping, *Soc.* **63**, 457).

8c. Oktadekanonoxim(3) $C_{18}H_{37}ON = C_{15}H_{31}.C(:N.OH).C_2H_5$. Schmelzp.: 44° (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 766). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

8d. Nonadekanonoxim(4) $C_{19}H_{39}ON = C_{15}H_{31}.C(:N.OH).C_3H_7$. Schmelzp.: 28° (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 766).

8e. Aethylheptadekylketoxim $C_{20}H_{41}ON = C_{17}H_{35}.C(:NOH).C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 55,5—56,5°. Schwer löslich in Alkohol und Petroleumäther, ziemlich in Aether und Aceton (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 474).

8f. Hexylpentadekylketoxim $C_{22}H_{45}ON = C_{15}H_{31}.C(:N.OH).C_6H_{13}$. Lange, flache Nadeln (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 35—36° (KIPPING, *Soc.* **63**, 464).

10. *Myristonoxim $C_{27}H_{55}ON = (C_{13}H_{27})_2C:NOH$ (*S. 1031*). Schmelzp.: 47—48° (KIPPING, *Soc.* **63**, 459).

B. *Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$ (*S. 1031—1032*).

1. *Ketoxime C_5H_9ON (*S. 1031*).

S. 1031, Z. 6 v. u. statt: „*A.* **162**" *lies:* „*A.* **262**".

3) ***Cyclopentanoxim*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C:N.OH\\ \vdots \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. Glasglänzende, lange Prismen (aus Ligroïn) Schmelzp.: 56,5°. Kp: 196—196,5° (i. D.). Kp_{45}: 120—121° (HENTZSCHEL, J. WISLICENUS, *A.* **275**, 314). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

2. *Ketoxime $C_6H_{11}ON$ (*S. 1032*).

1) ***Hydroxylaminderivate des Mesityloxyds.*** a) ****Mesityloxim, 2-Methylpenten(2)-Oxim(4)*** $C_6H_{11}ON = (CH_3)_2C:CH.C(:NOH).CH_3$ (*S. 1032*). Beide Modificationen (s. u.) sind mit Wasserdampf leicht flüchtig (HARRIES, GLEY, *B.* **31**, 1808; **32**, 1330). Beim Kochen der Chlorhydrate mit Wasser entsteht Diacetonhydroxylamin (S. 552), indem zunächst Spaltung in Mesityloxyd und salzsaures Hydroxylamin eintritt (H., GL.).

α) ****Labiles (α)-Oxim (Oxim von Nägeli)***, ****α-Mesityloxim*** (*S. 1032*) (alkalistabil). Configuration: $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.C.CH_3\\ \vdots\\ N.OH\end{matrix}$? (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1331). *B.* Durch Kochen des β-Oxims (s. u.) mit Natronlauge. — Gelbes, stark lichtbrechendes Oel. Kp_9: 83—84°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215. Reducirt FEHLING'sche Lösung selbst beim Kochen nicht. Liefert ein seifenartiges Na-Salz (H., JABLONSKI, *B.* **31**, 1381). Spaltet sich beim längeren Kochen mit conc. Alkali theilweise in Acetoxim und Aceton. Bei der Reduction mit Natrium in absolutem Alkohol entstehen β-Isohexylamin, Oxy-β-Isohexylamin und eine Base $C_6H_{13}N$, die bei der Destillation ihres Hydrochlorats in NH_4Cl und den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} zerfällt (KERP, MÜLLER, *A.* **290**, 148). — Na-Salz. $Na.C_6H_{10}ON$. Undeutlich krystallinische, hygroskopische Masse. — Chlorhydrat. Vierseitige Tafeln aus absolutem Alkohol + Aether. Sintert gegen 55°. Schmilzt meist nicht vollständig bei 62° und erstarrt bei längerem Erhitzen auf 80° wieder. — Bromhydrat $C_6H_{11}ON.HBr$. Zugespitzte, gekreuzte Nadeln aus Alkohol + Aether, die von 93° ab sintern und bei ca. 114° schmelzen.

β) ***Stabiles (β)-Oxim, β-Mesityloxim*** (säurestab.). Configuration: $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.C.CH_3\\ \vdots\\ HO.N\end{matrix}$? (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1331). *B.* Durch wiederholtes Destilliren des α-Oxims (s. o.) unter vermindertem Druck. Das Chlorhydrat entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd (S. 515) in der Kälte oder durch längeres Erhitzen des salzsauren α-Oxims auf ca. 80° (H., JABLONSKI, *B.* **31**, 1381). — Strahlige Blätter. Schmelzp.: 49°. Kp_9: 92°. Kp_{13}: 102°. — Na-Salz $Na.C_6H_{10}ON$. Undeutlich krystallinische Masse. — Chlorhydrat $C_6H_{11}ON.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 123° unter Zersetzung. — Bromhydrat $C_6H_{11}ON.HBr$. Vierseitige Tafeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 129° unter Zersetzung.

Mesitylnitrimin $C_6H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C:CH.C(CH_3):N.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Amylnitrit auf α- oder β-Mesityloxim (s. o.) in Eisessig (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1330).

— Nadeln (aus 15—16 Thln. Alkohol), die einen bläulichen Schimmer besitzen. Schmelzp.: ca. 155—156° unter lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Essigester und heissem Wasser, unlöslich in Petroleumäther und Aether. Beim Erwärmen mit 40%iger Salzsäure färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blaugrün; dann scheidet sich in glänzenden Blättern eine Verbindung $C_6H_{10}ON_2Cl_2$ vom Schmelzp.: 48° aus, die leicht löslich und äusserst beständig ist.

Acetylmesityloxim $C_8H_{13}O_2N$. a) *α-Derivat.* *B.* Aus α-Mesityloxim und Essigsäureanhydrid unter Kühlung (Harries, Gley, *B.* **32**, 1333). — Flüssig. Kp_{11}: 104°. D^{14}: 0,9 934. Wird von Natronlauge erst bei 75° verseift.

b) *β-Derivat.* *B.* Durch Erwärmen von β-Mesityloxim mit Essigsäureanhydrid (H., G., *B.* **32**, 1333). — Flüssig. Kp_{8-9}: 100°. D^{14}: 0,9945. Wird von Natronlauge leicht verseift.

b) ***Hydroxylamin-Additionsproduct, Diacetonhydroxylamin, 2-Methyl-2-Oxaminopentanon(4)*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd (S. 515) in gekühltem Methylalkohol bei Gegenwart von Na-Methylat, neben Trimethyldihydroisoxazol (Spl. zu Bd. IV, S. 50) und zwei isomeren Mesityloxydoximen (s. o.) (Harries. Jablonski, *B.* **31**, 549, 1376). Aus α- und β-Mesityloximchlorhydrat durch Kochen mit Wasser (H., Gley, *B.* **32**, 1331). — *Darst.* Durch Kochen von Mesityloxyd mit Hydroxylaminchlorhydrat und Wasser (H., Gl., *B.* **31**, 1808). — Blätter aus Petroleumäther. Schmelzp.: 52°. Kp_{9-10}: 94—95°. Leicht löslich. Sehr hygroskopisch. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort. Wird von Na-Amalgam in schwach saurer Lösung zu Diacetonalkamin (Hptw. Bd. I, S. 1176, Z. 3 v. u., und Spl. dazu) reducirt. HgO oxydirt zu 2-Methyl-2-Nitrosopentanon(4) (S. 510). — Oxalat $(C_6H_{13}O_2N)_2.H_2C_2O_4$. Krystalle aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 145—147°. — Pikrat. Kanariengelbe Knöpfchen aus Aether. Schmelzp.: 107—108°. — Pt- und Au-Salz. Kleine, sechsseitige Prismen.

4) * ***1-Methyl-Cyclopentanoxim(3)*** $CH_3.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.C(:NOH)}$ (*S. 1032*).

a) **α-Derivat.* Nadeln. Schmelzp.: 87—89,5° (Hauptproduct). Das aus rechtsdrehender β-Methyladipinsäure (S. 301; vgl. Methylcyclopentanon Hptw. Bd. I, S. 1009 u. Spl. dazu) gewonnene Product ist rechtsdrehend (Markownikow, *Ж.* **31**, 225; *C.* **1899** I, 1212).

b) **β-Derivat.* Nadeln. Schmelzp.: 67—69° (M.).

Bei der Destillation des Gemisches der beiden Formen mit P_2O_5 entsteht Hexylensäurenitril, 3-Methylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 124) und eine andere Base, deren Pikrat bei 165—166° schmilzt (Wallach, *A.* **309**, 14).

5) ***1-Methyl-Cyclopentanoxim(2)*** $CH_3.CH\langle{}^{CH_2 \quad CH_2}_{C(:NOH).CH_2}$. Flüssig. Kp_{22}: 103° (Bouveault, *Bl.* [3] **21**, 1022).

1-Methyl-1,5-Dibromcyclopentanoxim(2) $C_6H_9ONBr_2 = CH_2\langle{}^{CH_2-C:N.OH}_{CHBr.CBr.CH_3}$. *B.* Aus 1 Methyl-Cyclopenten(1)-Oxim(5) (S. 554) und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (Looft, *A.* **275**, 374). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 99°. Explodirt oberhalb 100°. Unbeständig.

6) ***Cyclohexanoxim*** $CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle C:N.OH$. *B.* Aus Cyclohexanon (S. 516) durch Oximirung (Baeyer, *A.* **278**, 102). Aus Nitrocyclohexan (Spl. zu Bd. II, S. 14) durch Einwirkung von $SnCl_2$ und starker Salzsäure (Konowalow, *Ж.* **30**, 962; *C.* **1899** I, 597). — Kleine, sechsseitige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88° (B.); 89,5—90,5°. Kp: 206° bis 210° (K.). — Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

3. *Ketoxime $C_7H_{13}ON$ (*S. 1032*).

2) * ***Suberoxim, Cycloheptanoxim*** ${}^{CH_2.CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2.CH_2}\rangle C:N.OH$ (*S. 1032*). Nach Campher riechende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 23,3°. Kp_{751}: 230°. D^{20}: 1,0228 (Markownikow, *Ж.* **25**, 373). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Zerfällt an feuchter Luft in Suberon (S. 517) und NH_3. Beim Erhitzen mit Eisessig und H_2SO_4 entsteht eine basische Verbindung $C_7H_{13}ON$, beim Erwärmen mit P_2O_5 eine pyridinartig riechende Base neben Heptylensäurenitril (Wallach, *A.* **309**, 19). — Das Hydrochlorid schmilzt, rasch erhitzt, bei 145° unter Zersetzung.

Verbindung $C_7H_{13}ON$. *B.* Aus Suberoxim beim Erhitzen mit Eisessig und H_2SO_4 (WALLACH). — Schmelzp.: oberhalb 25°. — $C_7H_{13}ON.HCl$. Leicht löslich in Wasser.

3) ***2-Methyl-Hexen(3)-Oxim(5), Isobutylidenacetoxim*** $(CH_3)_2CH.CH:CH.C(:NOH).CH_3$. *B.* Aus Isobutylidenaceton (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **120**, 1270). Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholischer Lösung (FRANKE, KOHN, *M.* **19**, 371). — Wasserhelle, dicke Flüssigkeit von charakteristischem Oximgeruch. Kp_{15}: 103°.

4) ***1-Methyl-Cyclohexanoxim(3)*** $CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(:N.OH)}{CH_2 \quad\quad CH_2}>CH_2$. Krystalle. Schmelzpunkt: 43—44° (WALLACH, *A.* **289**, 339). Kp_8: 110°. Kp_{760}: 216—217° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1533). Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Sublimirt schon bei Zimmertemperatur (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 917). Giebt bei Einwirkung von PCl_5 oder von H_2SO_4 zwei Isoxime $C_7H_{13}ON$ (s. u.). Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10}(?), Toluol, Dihydrotoluol, Heptylensäurenitril und ein Dimethylpyridin (WALLACH, *A.* **309**, 6).

Methyl-Cyclohexan-Isoxim $C_7H_{13}ON$. *B.* Werden 10 g 1-Methylcyclohexanoxim(3) mit 10 g Eisessig und 20 ccm conc. Schwefelsäure erhitzt, so erhält man ein Gemisch von constantem Siedepunkt (Kp_{14}: 154—155°, Kp: 278—279°), das sich durch Krystallisation in α- und β-Isoxim spalten lässt (WALLACH, *A.* **309**, 3). Dieselben Isoxime entstehen bei Einwirkung von PCl_5 auf 1-Methylcyclohexanoxim(3) (W., *C.* **1898** I, 574). — Beide Isoxime sind in Wasser leicht löslich, schwach basisch, beständig gegen siedende, verdünnte Säuren und gegen Alkalien.

α-Isoxim. Flache Krystalle. Schmelzp.: 104—105°. $[\alpha]_D^{16}$: —3,244° in alkoholischer Lösung (p = 9,554).

β-Isoxim. Schmelzp.: 65°. Schwächer linksdrehend als das α-Isoxim. Basisch. Giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure eine Fettsäure, wahrscheinlich Heptylensäure.

3a. Ketoxime $C_8H_{15}ON$.

1) ***2-Methylhepten(2)-Oxim(6)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Kp_{15}: 116° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2124). Kp_{25}: 120°. D^{11}: 0,919. n_D^{29}: 1,475 (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 177). Giebt mit Eisessig ein Acetylderivat (Kp_{30}: 140°). Reduction und Einwirkung von P_2O_5: WALLACH, *A.* **309**, 25.

2) ***2-Methylhepten(3)-Oxim(6)*** $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Kp_{28}: 122°. Kp_{15}: 108—110° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2124).

3) ***1,3-Dimethyl-Cyclohexanoxim(2)*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(CH_3)}{CH_2.CH(CH_3)}>C:N.OH$. *B.* Aus dem Keton (S. 519, Nr. 8) der beiden symmetrischen Dimethylpimelinsäuren (S. 309, Nr. 7); Trennung der beiden Stereoisomeren durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

a) ***Hochschmelzendes Oxim.*** Schmelzp.: 118—119° (Z.). Durchsichtige, monokline (POPE) Prismen (KIPPING, *Soc.* **67**, 351; *Chem. N.* **75**, 44). Schmelzp.: 115—117° (NOYES, *B.* **29**, 2328; *Am.* **20**, 789 Anm.). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

b) ***Niedrigschmelzendes Oxim.*** Schmelzp.: 63—67° (Z.).

4) ***1,3-Dimethyl-Cyclohexanoxim(5)*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CH_2}{CH(CH_3).CH_2}>C:NOH$.

1-Nitrosodimethylcyclohexanoxim $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO)(CH_3).CH_2}{CH(CH_3) \quad\quad CH_2}>C:NOH$. *B.* Aus dem 1,3-Dimethyl-3-Oxamino-Cyclohexanoxim(5) (S. 554) durch Oxydation mit HgO in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1340). — Färbt sich bei 102° blau, zersetzt sich bei 125°.

5) ***Oxim des Ketons*** $C_8H_{14}O$ (S. 520, Nr. 12) aus α-hydroxydihydrociscampholytischer Säure. Nadeln. Schmelzp.: 104° (NOYES, *B.* **32**, 2291; vgl. auch *Am.* **18**, 693; **20**, 789).

4. *Ketoxime $C_9H_{17}ON$ *(S. 1032).*

2) ***Thujaketonoxim*** $(CH_3)_2CH.C(:CH_2).CH_2.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Kp_{15}: 118—120°. Giebt durch Reduction eine Base $C_9H_{17}.NH_2$. Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht eine Base $C_9H_{15}N$ (WALLACH, *A.* **309**, 21).

3) ***Hexahydropropiophenonoxim*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.\underset{OH.N}{C}.C_2H_5$. Durchsichtige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72—73°. Liefert bei der BECKMANN'schen Umlagerung Propionylhexahydroanilin. (Spl. zu Bd. I, S. 1245) (SCHARVIN, *B.* **30**, 2865).

4) ***Dihydrocamphoketoxim*** $C_8H_{16}:C:NOH$. Oel (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 28).

C. *Derivate der Ketone $C_nH_{2n-4}O$ (*S. 1032—1033*).

(Vor 1.) 1-Methyl-Cyclopenten(1)-Oxim(5) $C_6H_9ON = CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2.C:N.OH\\ CH:C.CH_3\end{smallmatrix}$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128° (LOOFT, *A.* **275**, 374). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Ligroïn.

Acetat $C_8H_{11}O_2N = C_6H_8NO.COCH_3$. Schmelzp.: 73°. Kp_{10}: 123° (BOUVEAULT, *C. r.* **125**, 1184).

(Vor 1.) Hydroxylaminderivate des 1-Methyl-Cyclohexen(1)-on(3) $C_7H_{10}O = CH_3.C<\begin{smallmatrix}CH-CO\\ CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$ (Hptw. Bd. III, S. 111 u. Spl. dazu)..

a) ***1-Methylcyclohexen(1)-Oxime(3)*** $C_7H_{11}ON = \begin{smallmatrix}CH_2.C(CH_3):CH\\ CH_2-CH_2-C:N.OH\end{smallmatrix}$.

I. Labiles Oxim. Schmelzp.: 63°. Kp_{18}: 130—131°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 99). Das Chlorhydrat lagert sich bei längerem Erhitzen auf 80° in das salzsaure Salz des stabilen Oxims um (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1375, 1383).

II. Stabiles Oxim. *B.* Das Chlorhydrat entsteht beim ca. 8-tägigen Stehen von je 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexenon und salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol oder beim längeren Erhitzen des salzsauren labilen Oxims auf ca. 80° (H., J.). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 85—86°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Petroleumäther (HAGEMANN, *B.* **26**, 886). — $C_7H_{11}ON.HCl$. Glänzende Prismen oder Tafeln (aus Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 158—159° (H.).

b) ***1-Oxamino-1-Methyl-Cyclohexanoxim(3)*** $C_7H_{14}O_2N_2 + H_2O = \begin{smallmatrix}CH_2 \quad CH_2 \quad C(CH_3).NH.OH\\ CH_2.C(:N.OH).CH_2\end{smallmatrix} + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. alkoholischem Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexenon (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1383). — Vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung bei gelindem Anwärmen. Die wässerige Lösung wird von HgO unter Bildung eines Nitrosokörpers tiefblau gefärbt.

1. *Derivate der Ketone $C_8H_{12}O$ (*S. 1032*).

2) ***Hydroxylaminderivate des 1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3)-on(5)*** $CH_3.C<\begin{smallmatrix}CH \quad\quad CO\\ CH_2.CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$. a) ***1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3)-Oxim(5)*** $C_8H_{13}ON = CH_3.C<\begin{smallmatrix}CH.C(:NOH)\\ CH_2.CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$. Prismen (aus Ligroïn). Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 72—74°. Kp_{19}: 140—141° (HANTZSCH, *B.* **18**, 2582; KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 113). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Sehr flüchtig. — $C_8H_{13}ON.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) ***1,3-Dimethyl-1-Oxamino-Cyclohexanoxim(5)*** $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3.C(NHOH)<\begin{smallmatrix}CH_2.C(:NOH)\\ CH_2.CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Aus 1,3-Dimethylcyclohexenon (S. 524) und (2 Mol.-Gew.) Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1340). — Nadeln aus 10 Thln. Wasser. Schmelzp.: 155—158°. Oxydationsmittel färben die wässerige Lösung blau infolge Bildung der entsprechenden Nitrosoverbindung (S. 553); verdünnte Schwefelsäure spaltet in Dimethylcyclohexenonoxim (s. o.) und Hydroxylamin.

2. *Derivate der Ketone $C_9H_{14}O$ (*S. 1033*).

1) ****Hydroxylaminderivate des Phorons*** $(CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$ (*S. 1033*).

a) ****Phoronoxim, 2,6-Dimethyl-Heptadiën(2,5)-Oxim(4)*** $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C:CH.C(:NOH).CH:C(CH_3)_2$ (*S. 1033*). Das Phoronoxim von NAEGELI konnten HARRIES und LEHMANN (*B.* **30**, 230) nicht erhalten.

Triacetonaminoxim $C_9H_{18}ON_2 = OH.N:C<\begin{smallmatrix}CH_2.C(CH_3)_2\\ CH_2.C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Durch Oximirung von Triacetonamin (S. 500). — Grosse Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153° (HARRIES, *B.* **29**, 523). 1 g löst sich in 2,5—3 ccm siedendem absoluten Alkohol.

b) ***Hydroxylamin-Additionsproducte des Phorons.***

I. ***Triacetonhydroxylamin*** $C_9H_{17}O_2N = \frac{CH_2.CO.CH_2}{(CH_3)_2C.N(OH).C(CH_3)_2}$. *B.* Man erwärmt 100 g Phoron (S. 525) mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung (enthaltend 25 g NH_3O in 500 ccm Alkohol) 24 Stunden im Digestor auf 100° (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 231). — *Darst.* Man lässt 100 g Phoron mit einer aus 50 g salzsaurem Hydroxylamin und 33 g Natrium hergestellten methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, die also genau 1 Mol.-Gew. überschüssiges Natriummethylat enthält, einige Tage stehen, bis die Flüssigkeit FEHLING'sche Lösung nur noch schwach reducirt (H., L., *B.* 30, 2736). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50—51°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in conc. Säuren. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Hitze. Verbindet sich mit Säuren. Liefert mit NH_3O das Oxim $C_9H_{18}O_2N_2$ (s. u.). Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung eine Base $C_9H_{21}O_2N$(?) (Blätter; Schmelzp.: 56—57°; Kp: 225—235°), deren Au-Salz $C_9H_{21}O_2N.HAuCl_4$(?) in goldglänzenden Prismen krystallisirt. Ist ein Rückenmark lähmendes Nervengift. — Jodhydrat $C_9H_{17}O_2N.HJ$. Gelbliche Prismen aus Alkohol-Aether. Bräunt sich bei 170°, zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Aether. — Oxalat. Prismen. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Triacetonbenzoylhydroxylamin $C_{16}H_{21}O_3N = \frac{H_2C \quad CO \quad CH_2}{(CH_3)_2C.N(O.CO.C_6H_5).C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Aufkochen von Triacetonhydroxylamin mit Benzoylchlorid (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2736). — Büschelförmige Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 117°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, heissem Petroleumäther und Ligroïn.

Triacetonhydroxylaminoxim $C_9H_{18}O_2N_2 = \frac{CH_2.C(:NOH).CH_2}{(CH_3)_2C \quad N(OH) \quad C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Versetzen von 1 Mol.-Gew. Triacetonhydroxylamin, gelöst in Wasser, mit 1 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 1 Mol.-Gew. Kali (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 232). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in heissem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme.

II. ***Triacetondihydroxylamin, 2,6-Dimethyl-2,6-Dioxaminoheptanon(4)*** $C_9H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.CO.CH_2.C(NH.OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Phoron und freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2731). — Farbloser Syrup. Kp_{20}: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, Aether, Petroleumäther und Benzol. Die wässerige Lösung verändert sich nicht beim Kochen. Wird in saurer Lösung von Natriumamalgam zu Triacetonalkadiamin (S. 502) reducirt. Wird von HgO zu tertiärem Dinitrosodiisopropylaceton (S. 512) oxydirt (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 550, 1379). — Chlorhydrat. Tafelförmige Blättchen aus Alkohol-Aether. Fängt bei 116° an unter Zersetzung zu schmelzen und schäumt bei 130° auf. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Hygroskopisch. Liefert beim Kochen in wässeriger Lösung Triacetondihydroxylaminanhydrid (s. u.). — Oxalat $C_9H_{20}O_3N_2.C_2H_2O_4$. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 165° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Triacetondihydroxylaminanhydrid $C_9H_{18}O_2N_2 = \frac{(CH_3)_2.C.CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2}{NH \quad O \quad HN}$. *B.* Beim Zufügen einiger Cubikcentimeter starker Natronlauge zur Lösung von Phoron und freiem Hydroxylamin in Alkohol und etwa 10-stdg. Kochen, bis die Flüssigkeit FEHLING'sche Lösung nicht mehr reducirt (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 233, 2733). Aus Triacetondihydroxylamin (s. o.) durch Kochen mit verdünntem Alkali (H., L.). — Trikline (REUTER, *C.* **1899** II, 178) Säulen (aus Aether), lange Spiesse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Reducirt, selbst beim Kochen, FEHLING'sche Lösung nicht. Bildet kein Oxim. Wird von Zn + HCl zu Triacetondiamin (S. 501), von Natriumamalgam in saurer Lösung zu Triacetonalkadiamin (S. 502) reducirt. — $C_9H_{18}O_2N_2.2HCl$. Nädelchen (aus absolutem Alkohol und Aether). Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung). — Pt-Salz. Strahlenförmige Prismen. — Oxalat. Seideweiche Nadeln.

Diacetylderivat des Anhydrids $C_{13}H_{22}O_4N_2 = C_9H_{16}O_2N_2(C_2H_3O)_2$. Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 141° (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 233).

Triacetondinitrosodihydroxylamin $C_9H_{18}O_5N_4 = (CH_3)_2C[N(NO).OH].CH_2.CO.CH_2.C[N(NO).OH](CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem Triacetondihydroxylamin (s. o.) und $NaNO_2$ (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2732). — Blätterige Krystalle, die zu einem grünen Oel schmelzen und sich leicht zersetzen; reducirt FEHLING'sche Lösung nicht und zeigt auch nicht die LIEBERMANN'sche Reaction.

5) ***Derivat des Campherphorons, Oxaminodihydrocampherphoron*** $C_9H_{17}O_2N$ $= \frac{CH_3.CH-CO}{CH_2.CH_2}>CH.C(CH_3)_2.NH.OH$. *B.* Aus Campherphoron (S. 525) und Hydroxylamin in Aether-Alkohol (HARRIES, MATFUS. *B.* **32**, 1343; vgl. KOENIGS, EPPENS, *B.* **26**, 810; KERP, *A.* **290**, 144). — Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von CrO_3 und Schwefelsäure zu Nitrosodihydrocampherphoron (S. 520) oxydirt. — Oxalat. Schmelzp.: 154°.

6) ***Oxim des β-Campherphorons*** $C_9H_{15}N = C_9H_{14}$:NOH. Krystalle aus Petroleumäther oder Alkohol. Schmelzp.: 82—82,5° (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 234).

7) ***Derivat des Isocampherphorons, Oxaminodihydroisocampherphoronoxim*** $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3.C(NH.OH).CH_2.C:N.OH$, mit $(CH_3)_2C.CH_2.CH_2$ (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2727). *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isocampherphoron (S. 526) (TIEMANN, *B.* **30**, 251). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 153°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

8) ***Isoacetophoronoxim*** $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}$:N.OH. *B.* In zwei Modificationen aus Isoacetophoron (S. 526) durch NH_4OCl und Na_2CO_3 in verdünntem Alkohol. Trennung durch verdünnten Alkohol oder Petroleumäther. Beide Oxime sind sehr beständig; lassen sich mit Wasserdampf und im Vacuum unzersetzt destilliren, aber nicht dadurch trennen oder in einander überführen. Sie sind vielleicht von isomeren Ketonen abzuleiten (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 170; vgl. RÜBEL, *A.* **289**, 10).

a) ***Niedrigschmelzendes Oxim*** (Hauptproduct) Hexagonale (FOCK) Nadeln. Schmelzp.: 75—76° (BREDT, RÜBEL). Schmelzp.: 74—75°. Kp_{16}: 134°. Kp_{40}: 153° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 189). Schmelzp.: 79—80°. Kp_{15}: 125—145° (KERP, *A.* **290**, 140). Beständig gegen Vitriolöl. Bei der Reduction entsteht eine Base $C_9H_{15}.NH_2$.

b) ***Hochschmelzendes Oxim.*** Trikline (FOCK) Nadeln. Schmelzp.: 99—100° (B., R.).

9) ***Camphenylonoxim*** $C_9H_{15}ON = C_8H_{14}$:C:NOH (MAJEWSKI, WAGNER, *Ж.* **29**, 126; *C.* **1897** I, 1056; JAGELKI, *B.* **32**, 1503). Kleine, wasserklare Krystalle. Schmelzp.: 105° bis 106° (J.); 109—110° (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888). Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn. Im Vacuum destillirbar. Geht durch Einwirkung von Acetylchlorid in Camphoceensäurenitril $C_9H_{13}N$ (Spl. zu Bd. I, S. 1469) über. — $C_9H_{15}ON.HCl$. Weisses Pulver. — $C_9H_{15}ON.HBr$. Gelbliche Krystalle. — $(C_9H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°.

Isocamphenylonoxim $C_9H_{15}ON$. *B.* Bildet sich neben Camphoceensäurenitril bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphenylonoxim (JAGELKI; BLAISE, BLANC). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser und Alkali. — $(C_9H_{15}ON)_2PtCl_6H_2$. Gelbes Pulver.

10) ***Fenchocamphoronoxime*** $C_9H_{15}ON = C_8H_{14}$:C:N.OH. a) ***Oxim des D-d-Fenchocamphorons.*** Schmelzp.: 69—71°. Leicht löslich in Alkohol und Petroleumäther. Flüchtig mit Wasserdämpfen (WALLACH, *A.* **300**, 316). $[\alpha]_D$: —50,30° in ca. 6%iger ätherischer Lösung (W., *A.* **302**, 383). Giebt, mit H_2SO_4 erwärmt, ein öliges Nitril.

b) ***Oxim des D-l-Fenchocamphorons.*** Schmelzp.: 54—56°. $[\alpha]_D$: +49,03° in ca. 7%iger ätherischer Lösung. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Giebt beim Erwärmen mit Mineralsäuren ein Nitril (W., *A.* **302**, 384).

3. * Derivate der Ketone $C_{10}H_{16}O$ (*S. 1033*).

2) ***Derivate des 1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclohexen(6)-ons(5).*** a) ***Oxim*** $C_{10}H_{17}ON = CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.C_3H_7}_{CH.C(:NOH)}\rangle CH_2$. Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform, leicht in Benzol. Giebt eine Benzoylverbindung vom Schmelzp.: 155° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 146).

b) ***Oxaminooxim*** $C_{10}H_{20}O_2N_2 = {}^{CH_3}_{OH.NH}>C\langle{}^{CH_2.CH.C_3H_7}_{CH_2.C(:NOH)}\rangle CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclohexen(6)-on(5) (S. 527) und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1342). — Prismatische Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 105°.

3) ***1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexen(1)-Oxim(3)*** $C_{10}H_{17}ON$ = $CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH.C(:NOH)\diagdown \\ \diagdown CH_2 \quad CH_2 \diagup\end{matrix}CH.C_3H_7$. Monokline Krystalle (CALLENBACH, *B.* **30**, 645).

4) ***Oxim des Isolauronolsäuremethylketons*** $C_{10}H_{17}ON$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C.C(CH_3) \\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.C(:NOH).CH_3$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 64—65°. Kp_{25}: 144—145° (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 244).

5) ***Cyclopentanonpinakolinoxim*** $(C_4H_8:)C\begin{matrix}\diagup CH_2 \quad\quad\quad CH_2 \diagdown \\ \diagdown C(:N.OH).CH_2 \diagup\end{matrix}CH_2$. Sechsseitige Blättchen und Prismen aus verdünntem Alkohol von 40—50°. Schmelzp.: ca. 55—60°. Sehr leicht löslich (MEISER, *B.* **32**, 2055).

4. 1-Methyl-3-Methopropyl-Cyclohexen(6)-Oxim(5) $C_{11}H_{19}ON$ =

$CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH \text{———} C:N.OH \\ \diagdown CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CH_2\end{matrix}$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92—94° (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 337). Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Das Benzoat schmilzt bei 138—140° (KN.).

5. Oxime des Desoxymesityloxyds $C_{12}H_{21}ON$.

a) ***α-Oxim*** $C_{12}H_{20}:NOH + H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.C.CH_3 \\ (CH_3)_2C \quad\quad C.C(:NOH).CH_3\end{matrix} + H_2O$. *B.* Aus Desoxymesityloxyd (S. 528), welches mit Al-Amalgam bereitet ist, und Hydroxylamin (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 387; H., HÜBNER, *A.* **296**, 310). — Weisse, rhombische Krystalle (KLAUTZSCH). Schmelzp.: 156—157°. Destillirt in kleiner Menge unzersetzt. Wenig flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Aether, Ligroïn, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge. Giebt bei Einwirkung von Säuren Acetylaminopentamethylcyclopenten (Spl. zu Bd. I, S. 1238). — $C_{12}H_{21}ON.HCl + H_2O$. Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol.

b) ***β-Oxim*** $C_{12}H_{20}:NOH + H_2O$. *B.* Aus Desoxymesityloxyd, welches mit Na-Amalgam bereitet ist, und Hydroxylamin neben der α-Verbindung (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 312). — Rhombische oder monokline Krystalle (KLAUTZSCH). Schmelzp.: 156—157°. Etwas leichter löslich in Alkohol als die α-Verbindung. — Chlorhydrat. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 105—106°.

6. 1-Methyl-3-Hexyl-Cyclohexen(6)-Oxim(5) $C_{13}H_{23}ON$ =

$CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH \quad\quad C:N.OH \\ \diagdown CH_2.CH(C_6H_{13}).CH_2\end{matrix}$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103° bis 105° (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 345). Liefert ein bei 150—152° schmelzendes Benzoylderivat.

Ca. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-6}O$.

1. Bicyclopentenpentanoxim $C_{10}H_{15}ON = CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2.C \quad\quad C.C(:N.OH)\diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \quad CH_2.CH_2.CH_2\diagup\end{matrix}$. Nadeln

aus Alkohol. Schmelzp.: 123—124° (WALLACH, *B.* **29**, 2964).

2. Oxime $C_{12}H_{19}ON$.

1) ***Xylitonoxim.*** Helles Oel. Kp_{14}: 162—164° (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 229).

2) ***Bicyclomethylpentenmethylpentanoxim*** $\overset{[1]}{(CH_3)}C_4H_7:\overset{[3]}{C}:C\begin{matrix}\diagup C_3H_5(\overset{[1]}{CH_3})\diagdown \\ \diagdown \underset{[3]}{C}(:N.OH)\diagup\end{matrix}$. Krystalle. Schmelzp.: .: 94° (WALLACH, *B.* **29**, 2965).

3. Bicyclomethylhexenmethylhexanoxim $C_{14}H_{23}ON = \overset{[1]}{(CH_3)}C_5H_9:\overset{[3]}{C}:C\begin{matrix}\diagup C_4H_7(\overset{[1]}{CH_3})\diagdown \\ \diagdown \underset{[3]}{C}(:N.OH)\diagup\end{matrix}$.

Schmelzp.: 152° (WALLACH, *B.* **29**, 1596; **32**, 3338 Anm.).

D. * Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 1033—1034*).

1. * Diacetyldioxim, Dimethylglyoxim $C_4H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C & C.CH_3 \\ \ddot{}\ & \ddot{}\ \\ N.OH & OH.N \end{matrix}$ (*S. 1033*).

B. {Aus 3,3-Dichlorbutanon $CH_3.CO.CCl_2.CH_3$ und NH_3O (Vladesco, *Bl.* [3] **6**, 830}; Faworsky, Desbout, *J. pr.* [2] **51**, 550). Beim Behandeln von Dimethylglyoximhyperoxyd (s. u.) mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure (Rimini, *G.* **25** II, 267). — Glänzende, spiessige Krystalle. Schmelzp.: 234° (Wolff, *A.* **288**, 27). Beim Erhitzen mit NH_3 auf 160° entsteht Dimethylfurazan $C_4H_6ON_2$ (s. u.).

Diacetylderivat. Schmelzp.: 111° (W.).

Anhydrid, Dimethylfurazan $C_4H_6ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C & C.CH_3 \\ \ddot{}\ & \ddot{}\ \\ & N.O.N & \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 518 und Spl. dazu.*

Dimethylglyoximhyperoxyd $C_4H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C:NO \\ \dot{}\quad\ \dot{} \\ CH_3.C:NO \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von 7 g NO_2 in die Lösung von 14,5 g Dimethylglyoxim (s. o.) in 200 g absolutem Aether (Scholl, *B.* **23**, 3499). — Flüssig. Kp_{726}: 222—223° (i. D.); Kp_{14}: 106,5—107,5°. Löslich bei 18° in 30 Thln. Wasser. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure entsteht Dimethylglyoxim.

2. * Derivate der Ketone $C_5H_8O_2$ (*S. 1033*).

1) * ***Derivate des Acetylacetons.*** a) ***Monoxim, Pentanon(2)-Oxim(4)*** $C_5H_9O_2N = CH_3.CO.CH_2.C(:NOH).CH_3$.

***Verbindung** C_5H_7ON, **Dimethylisoxazol** $\begin{matrix} CH_3.C:CH.C.CH_3 \\ \dot{}\qquad\quad \ddot{}\ \\ O \qquad\ N \end{matrix}$ (*S. 1033, Z. 19 v. u.*).

B. Beim Kochen von 2-Amino-Penten(2)-on(4) (Hptw. Bd. I, S. 1016, Z. 6. v. u.), gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Natriumacetat (A. und C. Combes, *Bl.* [3] **7**, 780).

b) * ***Acetylacetondioxim, Pentandioxim(2,4)*** $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3.C:(N.OH).CH_2.C:(N.OH).CH_3$ (*S. 1033, Z. 14 v. u.*). *Darst.* Durch Eintragen von 100 g Acetylaceton in eine Lösung von 207 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 g Wasser, welche mit 208,5 g K_2CO_3 neutralisirt ist (Harries, Haga, *B.* **31**, 550; **32**, 1192). — Liefert bei der Reduction mit Na + Alkohol das labile, mit Na-Amalgam + Essigsäure das stabile Diaminopentan.

Dithiodiacetylacetondioxim-Anhydrid $C_{10}H_{12}O_2N_2S_2 = \left[\begin{matrix} CH_3.C & C.S- \\ \ddot{}\ & \ddot{}\ \\ & N.O.C.CH_3 \end{matrix}\right]_2$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp: 77—78° (Magnani, *G.* **23** II, 417).

2) ***Methyläthylglyoxim, Pentandioxim(2,3)*** $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. I, S. 972 und Spl. Bd. I, S. 493.*

3. * Derivate der Ketone $C_6H_{10}O_2$ (*S. 1033*).

2) ***Derivate des Hexandions(2,3).*** a) ***Monoxim, Hexanon(2)-Oxim(3)*** $CH_3.CO.C(:N.OH).C_3H_7$ = *Isonitrosomethylbutylketon s. Hptw. Bd. I, S. 998 und Spl. Bd. I, S. 510.*

b) ***Dioxim*** $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_3H_7$ *s. Methylpropylglyoxim Hptw. Bd. I, S. 972 und Spl. Bd. I, S. 493.*

3) ***Acetylisobutyryldioxim, 2-Methyl-Pentandioxim(3,4)*** $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3.C(NOH).C(NOH).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isonitrosoäthylisopropylketon und Hydroxylamin (Ponzio, *G.* **27** I, 274). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 155—158°. Unlöslich in Benzol (Fileti, P., *J. pr.* [2] **55**, 197).

4. * Derivate der Ketone $C_7H_{12}O_2$ (*S. 1033*).

1) ***Methylisobutyldiketondioxim, Acetylisovaleryldioxim, 2-Methylhexandioxim(4,5)*** $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1033*). Schmelzp.: 170—172° (Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] **55**, 199).

2) ***Propionylbutyryldioxim, Heptandioxim(3,4)*** $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3.CH_2.CH_2.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_2.CH_3$. *B.* Bei 20-stdg. Erwärmen auf 100° von 4,4-Dichlorheptanon(3) mit $NH_3O.HCl$ und Na_2CO_3 (Faworsky, *J. pr.* [2] **51**, 560). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hiermit identisch(?) das Product, welches durch Oximirung des Heptandions(3,4) (S. 533) gewonnen wird. — Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, sehr wenig in Wasser, Benzol und Ligroïn. Liefert durch Destillation mit 20%iger Schwefelsäure das Heptandion(3,4) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 194).

5. *Derivate der Ketone $C_8H_{14}O_2$ (*S. 1033*).

1) ****Derivate des 2-Methylheptandions(5,6)*** (*S. 1033*).

*2-Methylheptandioxim(5,6), Acetylisocaproyldioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1034, Z. 1 v. o.*). Schmelzp.: 177—178° (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 266).

2) ***Oktandioxim(2,3), Acetylcaproyldioxim*** $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_5H_{11}$. Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 244). Schmelzp.: 167—169° (F., P., *G.* **28** II, 265).

3) ***Oktandioxim(3,4), Propionylvaleryldioxim*** $C_8H_{16}O_2N_2 = C_2H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).(CH_2)_3.CH_3$. Schmelzp.: ca. 139—141° (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 264).

4) ***2-Methylheptandioxim(3,6)*** $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH.C(:N.OH).CH_2.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 434).

6. *Derivate der Ketone $C_9H_{16}O_2$ (*S. 1034*).

2) ***2-Methyloktandioxim(6,7), Acetyl-Isoamylacetyl-Dioxim*** $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isonitrosoäthylisohexylketon und Hydroxylamin (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 268; P., DE GASPARI, *G.* **28** II, 278). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170°.

7. *Derivate der Ketone $C_{11}H_{20}O_2$ (*S. 1034*).

2) ***Derivate des Undekandions(2,3).*** a) ***Monoxim*** $C_{11}H_{21}O_2N = CH_3.CO.C(:N.OH).C_8H_{17}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 3,4 g Isoamylnitrit in ein Gemisch aus 5 g Methylnonylketon und 2 ccm rauchender Salzsäure (FILETI, PONZIO, *G.* **24** II, 294). Bei 24-stdg. Kochen des Dioxims (s. u.) mit Schwefelsäure von 15% (F., P.). — Glasglänzende Nadeln oder perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56—58°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 20% auf 300° in Essigsäure, NH_3 und Nonansäure.

b) ***Dioxim*** $C_{11}H_{22}O_2N_2 = CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_8H_{17}$. *B.* Aus Undekandion(2,3) (S. 534) und überschüssigem NH_3O (FILETI, PONZIO, *G.* **24** II, 293). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

9. Acetylpalmityldioxim $C_{18}H_{36}O_2N_2 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).(CH_2)_{14}.CH_3$.

B. Aus dem Isonitrosoäthylpentadekylketon durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von NaOH (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 472). — Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°. Löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther.

10. Acetylstearyldioxim $C_{20}H_{40}O_2N_2 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).(CH_2)_{16}.CH_3$.

B. Aus dem Isonitrosoäthylheptadekylketon durch Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 475). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120—121°. Löslich in organischen Solventien, ausser in Petroleumäther.

E. *Derivate der Ketone $C_nH_{2n-4}O_2$ und Triketone (*S. 1034*).

1. *Derivate der Ketone $C_5H_6O_2$ (*S. 1034*).

2) ***1,2-Diketopentamethylendioxim, Cyclopentandioxim(1,2)*** $C_5H_8O_2N_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.C:N.OH\\ \vert \\ CH_2.C:N.OH\end{matrix}$. *B.* Aus 1,2-Diketopentamethylen (S. 534) und Hydroxylamin (DIECKMANN, *B.* **30**, 1472). — Farblose Krystalle aus viel Wasser. Schmelzp.: ca. 210° unter Zersetzung. Schwer löslich.

2. * Derivate der Ketone $C_6H_8O_2$ (*S. 1034*).

3) ***Cyclohexandioxim(1,3)*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C(:NOH)\\CH_2.C(:NOH)\end{matrix}>CH_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 906 und Spl. dazu unter Dihydroresorcindioxim.*

2a. Hydroorcindioxim, 1-Methyl-Cyclohexandioxim(3,5) $C_7H_{12}O_2N_2$ =

$CH_2<\begin{matrix}C(:NOH).CH_2\\C(:NOH).CH_2\end{matrix}>CH.CH_3$. Glänzende Prismen aus Wasser. Nadeln aus Weingeist. Schmelzp.: 155—157° (Vorländer, Kalkow, *B.* **30**, 1802); 155° (Knoevenagel, *A.* **289**, 172). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2b. Dimethylhydroresorcindioxim, 1,1-Dimethyl-Cyclohexandioxim(3,5)

$C_8H_{14}O_2N_2 + 2H_2O = (CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2.C(:N.OH)\\CH_2.C(:N.OH)\end{matrix}>CH_2 + 2H_2O$. Flache Prismen (aus Alkohol). Das im Vacuum entwässerte Dioxim schmilzt bei 176° (Vorländer, Erig, *A.* **294**, 316).

2c. 1-Methyl-4-Aethanoylcyclohexanon(2)-Dioxim $C_9H_{16}O_2N_2$ =

$CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2 \text{---} CH_2\\C(:NOH).CH_2\end{matrix}>CH.C(:NOH).CH_3$.

α-Modification. Krystalle (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 197—198° (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2147). Schwer löslich.

β-Modification. Krystalle (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 175—176° (Tiemann, Semmler). Leichter löslich als die α-Modification.

2d. Derivate der Ketone $C_{10}H_{16}O_2$.

1) ***Derivate des 2-Methylnonen(2)-dions(6,8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$. a) ***Anhydrid des Monoxims*** $C_{10}H_{15}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C.CH:C.CH_3\\ \quad\quad\quad\quad\quad N \quad\quad O\end{matrix}$? *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylmethylheptenon (S. 537) (Barbier, Leser, *Bl.* [3] **17**, 749). — Kp_{14}: 118—119°.

b) ***Dioxim, Acetylmethylheptenondioxim*** $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(:N.OH).CH_2.C(:NOH).CH_3$. Weisse Krystalle (aus Benzol. Schmelzp.: 109—110° (B., L.).

2) ***Dioxim des 1-Methyl-3-Methopropanoyl-Cyclopentanons(4)*** $C_{10}H_{18}O_2N_2$ $= CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2.C(:N.OH)\\CH_2.CH.C(:N.OH).CH(CH_3)_2\end{matrix}$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 144° (Baeyer, Oehler, *B.* **29**, 29).

4. Diacetylacetondioxim $C_7H_{12}O_3N_2 = C_7H_{10}O(:N.OH)_2$.

B. Bei längerem Stehen unter Umschütteln von Diacetylacetonbaryum (S. 541) und gepulvertem $NH_3O.HCl$, suspendirt in Aether (Feist, Belart, *B.* **28**, 1820). — Nädelchen. Schmelzp.: 68,5°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Aether. Zerfällt bei 120° in Wasser und das Anhydrid $C_7H_{10}O_2N_2$ (s. u.).

Anhydrid $C_7H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix}CH_3.C.CH_2.C.CH_2.C.CH_3\\ \| \quad\; / \backslash \quad\; \| \\ N \quad O \quad O\text{---}N\end{matrix}$ (?). *B.* Bei 4-tägigem Stehen von Diacetylaceton mit festem $NH_3O.HCl$ und Alkohol (Feist, Belart). Beim Erhitzen von Diacetylacetondioxim auf 120—125° (F., B.). Beim Fällen der alkoholischen Lösung von Diacetylacetondioxim mit Natronlauge (F., B.). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 242,5° (unter Verpuffung). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser.

5. Derivate des 1-Methyl-Cyclohexantrions(2,3,4) $C_7H_8O_3$.

a) Dioxim, 1-Methyl-Cyclohexanon(3)-Dioxim(2,4), 2,4-Diisonitrosomethyl-Cyclohexanon(3) $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3.CH<\begin{matrix}C(:N.OH).CO\\CH_2 \text{---} CH_2\end{matrix}>C:N.OH$. *B.* Entsteht neben Bisnitrosopulegon (Hptw. Bd. III, S. 510) aus Pulegon, Isoamylnitrit und conc. Salzsäure (+ Ligroïn) (Baeyer, Prentice, *B.* **29**, 1083). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 190°. Löslich in heissem Wasser.

Diacetat $C_{11}H_{14}O_5N_2 = C_7H_8N_2O_3(C_2H_3O)_2$. Strohfarbene Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 125—130° (Baeyer, Prentice, *B.* **29**, 1083). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

b) **Anhydrid des Trioxims, Triisonitrosomethylcyclohexananhydrid** $C_7H_9O_2N_3$

```
               N . O . N
               ··      ··
               C       C
= CH3.CH <            > C:N.OH.
             CH2 . CH2
```

B. Aus Diisonitroso-Methylcyclohexanon (S. 560) und NH_3O (BAEYER, PRENTICE, *B.* **29**, 1083). — Lange Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 128—129⁰ (rasch erhitzt). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Acetat $C_9H_{11}O_3N_3 = C_7H_8N_3O_2.C_2H_3O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140⁰ (B., P.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn.

XXXII. *Zuckerarten und Kohlehydrate (*S. 1034—1110*).

*Literatur: TOLLENS, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 2. Aufl. (Breslau, 1898). — v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 2. Aufl. (Braunschweig, 1895). — MAQUENNE, Les sucres et leurs principaux dérivés (Paris, 1900).

Ueber *Synthesen in der Zuckergruppe* s. E. FISCHER, **23**, 2114; **27**, 3189.

Zur *Reindarstellung und Trennung von Zuckerarten* kann zweckmässig die Combination mit αα-Benzylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) zu Benzylphenylhydrazonen und die Spaltung der letzteren mit Formaldehydlösung dienen (RUFF, OLLENDORFF, *B.* **32**, 3234).

1) * *Verhalten gegen polarisirtes Licht* (*S. 1034*). Mehrere Zuckerarten zeigen die Erscheinung der „Multirotation" oder „Mutarotation"; d. h. das Drehungsvermögen ihrer frisch bereiteten Lösung erfährt beim Stehen der Lösung eine Zunahme oder Abnahme, bis nach einiger Zeit ein constant bleibender Werth erreicht ist. Näheres hierüber s. in LANDOLT's „Optisches Drehungsvermögen" (2. Aufl., Braunschweig, 1898), S. 229 ff. Der Uebergang der multirotirenden Lösung in die optisch stabile Lösung ist von thermischen Erscheinungen begleitet (BROWN, PICKERING, *Soc.* **71**, 756). Vgl. über die Mutarotation auch LOWRY, *Soc.* **75**, 212. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der Kohlehydrate vgl.: BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* **71**, 84.

4) * *Verhalten gegen verdünnte Säuren* (*S. 1035*). Quantitative Untersuchungen über die Zersetzung der Zuckerarten durch Säuren, besonders über die Bildung von Kohlensäure s.: BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [7] **11**, 150.

4a) *Verhalten gegen Bromwasserstoff.* Die Ketohexosen geben mit Bromwasserstoffgas in trockenem Aether innerhalb höchstens einer Stunde eine intensive Purpurfärbung, welche von der Bildung von ω-Brommethyl-Furfurol herrührt. Aldohexosen geben hierbei eine Rothfärbung, welche aber bei weitem nicht so intensiv ist, erst bei längerem Stehen (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **73**, 556; **75**, 423).

5) * *Verhalten gegen conc. Salpetersäure* (*S. 1035*). **Löst man die Zucker in auf 0⁰** abgekühlter Salpetersäure der D: 1,52 und lässt zu der durch Eiswasser gekühlten Lösung conc. Schwefelsäure der D: 1,84 zutropfen, so entstehen meist gut krystallisirende Salpetersäureester, und zwar tritt die NO_2-Gruppe gewöhnlich in jede der vorhandenen OH-Gruppen ein (WILL, LENZE, *B.* **31**, 68).

S. 1035, Z. 12 v. u.: „Mannit" ist zu streichen.
S. 1035, Z. 10 v. u.: „Sorbin" ist zu streichen.
S. 1035, Z. 9 v. u.: „Lävulin" und „Lävulose" ist zu streichen.

8) * *Verhalten gegen Hefe* (*Gährung*) (*S. 1036*). **Beziehungen zwischen Configuration und alkoholischer Gährung der Monosaccharide vgl.: E. FISCHER, *H.* 26, 60.**

Die „Schimmelpilzgährung" ist nach den mit Mucor racemosus angestellten Versuchen eine der Hefegährung analog verlaufende, da dabei das Verhältniss der erzeugten Mengen Glycerin und Bernsteinsäure zum Alkohol das gleiche ist, wie bei der letzteren (EMMERLING, *B.* **30**, 454).

Alkoholische Gährung ohne Hefezellen. Aus Hefe durch Pressung bei 400 bis 500 Atmosphären hergestellter Saft zersetzt conc. Zuckerlösungen unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von Alkohol (BUCHNER, *B.* **30**, 117). Maltose, Saccharose, d-Glykose und d-Fructose werden gleich rasch vergohren, Raffinose langsamer, noch träger d-Galactose und Glykogen. Nicht vergohren werden Lactose und l-Arabinose, sowie Mannitlösung (BUCHNER, RAPP, *B.* **31**, 1090; **32**, 2091). — Ueber die Darstellung des Presssaftes s.: BUCHNER, *B.* **30**, 2670; B., R., *B.* **32**, 2086. — Der Presssaft der Hefe wird, im Eisschrank aufbewahrt, nach zwei Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur schon nach etwa einem Tage unwirksam (B., *B.* **30**, 1110). Dagegen lässt er sich, ohne an Gährvermögen wesentlich einzubüssen, zur Trockne bringen, wenn man im Vacuum rasch bei 20—25⁰

zur Syrupconsistenz eindickt, dann auf Glasplatten streicht und bei 35° im Vacuum oder auch an der Luft weiter trocknet (BUCHNER, RAPP, *B.* **31**, 1531). Das so hergestellte Präparat behielt die Gährwirkung 5 Monate lang bei. Die Gährwirkung des Hefepresssaftes wird durch relativ starke Zusätze von Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Natriumazoimid und Toluol nicht beeinträchtigt (B., R., *B.* **31**, 1087). Zusatz von Rohrzucker oder Traubenzucker bis zur 50%igen Lösung vermindert zwar die Gährkraft, hebt sie aber nicht auf (B., *B.* **30**, 2672). Zusatz von Blausäure verhindert die Wirkung, welche aber nach Durchleiten von Luft wieder erscheint; dagegen wird dieselbe schon durch 0,55% Ammoniumfluorid unterdrückt (B., R., *B.* **31**, 1087). Ueber den Einfluss von Alkaliarsenit auf die Gährwirkung vgl.: B., R., *B.* **31**, 215, 1089; **32**, 2092. Filtration (durch Filtrirkerzen) vermindert die Wirksamkeit des Presssaftes stark. Durch Pergamentpapier diffundirt das die Gährung bewirkende Agens, wenn überhaupt, jedenfalls sehr langsam (B., R., *B.* **31**, 209). Durch Fällung des Hefepresssaftes mit Alkohol bezw. Alkohol-Aether erhält man Niederschläge, welche — in Wasser unter Zusatz von Glycerin gelöst — Lösungen ergeben, die — auch nach dem Filtriren — die ursprüngliche Gährkraft des angewandten Presssaftes zeigen (ALBERT, B., *B.* **32**, 266, 971).

Das Wirksame im Presssaft ist nicht etwa darin vorhandenes lebendes Protoplasma, da die Wirkung bei Gegenwart von Antisepticis fortdauert, sondern eine enzymähnliche chemische Substanz (Zymase), die zwischen dem lebenden Hefenplasma und dem Invertin hinsichtlich der Resistenz gegen Hitze steht (B., *B.* **30**, 1110). Nach NEUMEISTER (*B.* **30**, 2964) ist vielleicht die Wirkung des Hefepresssaftes nicht auf eine einzelne Substanz, sondern auf mehrere und verschiedenartige Proteïnstoffe zu beziehen, welche auch nach ihrer Entfernung aus der lebenden Zelle in der ihnen im Protoplasma eigenthümlichen Wechselwirkung verharren.

Ueber die alkoholische Gährung ohne Hefezellen s. auch: BUCHNER, *B.* **31**, 568 (Zusammenfassende Darstellung), ferner STAVENHAGEN, *B.* **30**, 2422, 2963; MARIE V. MANASSEÏN, *B.* **30**, 3061; SCHUNCK, *B.* **31**, 309; WILL, *C.* **1898** II, 439; LANGE, *C.* **1898** II, 548; ABELES, *B.* **31**, 2261.

9) **Verhalten gegen Aldehyde und Ketone* (*S. 1036*). In Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff vereinigen sich Zuckerarten mit Ketonen zu gut krystallisirbaren Verbindungen, welche durch Erwärmen mit wässerigen Säuren sehr leicht wieder in die Componenten gespalten werden (E. FISCHER, *B.* **28**, 1146).

10) *Verhalten gegen Alkohole und Mercaptane.* In Gegenwart von Chlorwasserstoff treten die Zuckerarten mit Alkoholen zu „Alkohol-Glykosiden" zusammen, welche aus 1 Mol. Zucker + 1 Mol. Alkohol unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstehen und beim Kochen mit Säuren wieder in die Componenten gespalten werden (E. FISCHER, *B.* **26**, 2400; **28**, 1145). Mit Mercaptanen entstehen Producte, welche ihrer Zusammensetzung nach den Mercaptalen der gewöhnlichen Aldehyde entsprechen, z. B. $C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_5.SH = C_6H_{12}O_5(S.C_2H_5)_2 + H_2O$ (E. FISCHER, *B.* **27**, 673; LAWRENCE, *B.* **29**, 547); durch Kochen mit verdünnten Säuren werden sie allmählich in ihre Componenten zerlegt.

Nachweis der Kohlehydrate, welche selbst Aldosen sind oder durch starke Salzsäure in solche verwandelt werden. Man versetzt 2 ccm der verdünnten, wässerigen Lösung der zu prüfenden Substanz mit 0,2 g Resorcin und leitet unter Kühlung HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit einigen Tropfen FEHLING'scher Lösung; es entsteht eine charakteristische, rothviolette Färbung (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **27**, 1360).

Bestimmung von Aldosen. Von Borax-Jodlösung werden Aldosen leicht unter Bildung von Aldonsäuren oxydirt; man kann durch Messung des verbrauchten Jodes die Aldosen daher quantitativ bestimmen. Fructose und Sorbose werden unter den gleichen Bedingungen von der Lösung fast gar nicht angegriffen (ROMIJN, *Fr.* **36**, 349).

Ueber Bezeichnung der Configuration siehe: E. FISCHER, *B.* **27**, 3222; LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 105.

A. *Tetrosen und Pentosen (*S. 1036—1038*).

Als „*Pentosane*" bezeichnet man die in vegetabilischen Producten sehr verbreiteten, complexen Kohlehydrate, welche bei der hydrolytischen Spaltung Pentosen liefern. Näheres über ihre Verbreitung, ihre Bestimmungsmethoden und Eigenschaften vgl. in TOLLENS, Handbuch der Kohlenhydrate, Band II (Breslau 1895), S. 199—204 (Literatur: S. 386). Vgl. ferner: DE CHALMOT, *Am.* **15**, 21, 276; **16**, 218, 589; TOLLENS, *Journal für Landwirthschaft* **44**, 171. Gehalt an Pentosanen in Nährmitteln: TOLLENS, GLAUBITZ, *C.* **1897** I, 613; DÜRING, *C.* **1897** I, 614; HEHNER, SKERTCHLY, *C.* **1899** II, 486. —

Vorkommen im Weizen: SHERMAN, *C.* **1897** I, 1020. Gehalt der Baumstämme an Pentosanen: STONER, *C.* **1897** II, 902. Vorkommen im Torf und Humus: v. FEILITZEN, TOLLENS, *B.* **30**, 2571. Nachweis von geringen Mengen in einer Braunkohle: COUNCLER, *Ch. Z.* **21**, 2. Ein lösliches Pentosan (Araban) scheint in den gewöhnlichen Diastase-Präparaten enthalten zu sein (WROBLEWSKI, *B.* **30**, 2291). Ueber Nachweis und Vorkommen von *Pentosen* im Harn siehe: SALKOWSKI, *H.* **27**, 514. Pentosen entstehen aus Nucleoalbuminen des Pankreas, der Leber, des Thymus, der Thyreoidea, der Milz, Hirnsubstanz, durch Kochen derselben mit 2—3%iger Salzsäure (BLUMENTHAL, *C.* **1897** I, 938).

{*Bestimmung der Pentosen*: Man führt die Pentosen durch Destilliren mit Salzsäure (D: 1,06) in Furfurol über und bestimmt dieses durch Phenylhydrazin (STONE, *B.* **24**, 3019; Verfahren von TOLLENS} u. A., {*B.* **24**, 3577; **25**, 2915;} *Am.* **16**, 218) oder durch Phloroglucin. Näheres s. unter Furfurol, Hptw. Bd. III, S. 721 und Spl. dazu. — Nach WARNIER (*R.* **17**, 377) scheinen Hexosane bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure auch kleine Mengen von Furfurol zu liefern.

Auch „*Methylpentosane*" finden sich in vielen Naturproducten; ihre Gegenwart wird durch das Entstehen von Methylfurfurol (Hptw. Bd. III, S. 726 u. Spl. dazu) beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure erkannt (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* **33**, 132, 143; vgl. VOTOČEK, *C.* **1899** I. 642).

Pentosen (Xylose und Arabinose) werden bei Gegenwart von Hexosen durch Hefegährung nicht angegriffen, werden aber, ohne Alkohol oder CO_2 zu liefern, bei Abwesenheit von Hexosen durch die Hefezellen assimilirt (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* **71**, 1008).

Verhalten der Pentosen im Organismus: VOIT, *C.* **1897** II, 867.

Ia. Erythrose $C_4H_8O_4$ = OH.CH₂.CH(OH).CH(OH).CHO.

1) ***d-Erythrose*** $OH.CH_2.\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}.CHO$. *B.* Aus d-arabonsaurem Calcium (S. 391) durch Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat. Der durch Alkohol isolirte Rohsyrup wird in das Benzylphenylhydrazon umgewandelt und dieses durch Formaldehydlösung gespalten (RUFF, *B.* **32**, 3674). — Nicht krystallisirt erhalten. $[\alpha]_D^{20}$ in wässeriger Lösung (c = 11,03) anfangs: +1°, nach 3 Tagen: —14,5°. Wird durch verdünnte Säuren zersetzt. Reducirt kalte FEHLING'sche Lösung langsam. Natriumamalgam reducirt zu i-Erythrit (S. 102). Brom oxydirt zu d-Erythronsäure.

2) ***l-Erythrose*** $OH.CH_2.\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}.CHO$. *B.* Aus l-Erythrosediacetamid (s. u.) durch sehr verdünnte Schwefelsäure (WOHL, *B.* **32**, 3669). — Syrup von süssem Geschmack. $[\alpha]_D$: ca. +32,7°.

l-Triacetylerythrose $C_{10}H_{14}O_7 = CH_3.CO.O.CH_2.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).CHO$. *B.* Aus l-Tetraacetylarabonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1480 u. Spl. dazu) in Methylalkohol durch vorsichtige Behandlung mit Ag_2O bei höchstens 35° in geringer Ausbeute (W.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. In den gewöhnlichen Mitteln und heissem Wasser leicht löslich. Schmeckt schwach bitter. Reducirt warme FEHLING'sche Lösung. Wird von Alkalien und Säuren schnell zersetzt.

l-Dierythroseimid $C_8H_{15}O_6N$ = [CH₂.CH(OH).CH(OH).CH— (—O—)]₂ NH. *B.* Aus l-Erythrose durch Ammoniumcarbonat beim Eindampfen der Lösung (W.). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 155°. Schmeckt süss. $[\alpha]_D$: +136,3° (Endwerth; c = 1,3). Reagirt schwach alkalisch. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam, schnell durch Alkalien. Reducirt warme FEHLING'sche Lösung.

l-Erythrosediacetamid $C_8H_{16}O_5N_2$. *B.* Aus l-Tetraacetylarabonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1480 u. Spl. dazu) in Alkohol bei längerem Stehen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung (W.). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 210° unter Zersetzung. $[\alpha]_D$: —7,9° (c = 2,5). In Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Schmeckt schwach süss. Sehr verdünnte Schwefelsäure spaltet l-Erythrose ab.

Ib. Methyltetrose $C_5H_{10}O_4$ = $CHO.\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}.CH(OH).CH_3$.

B. Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Thl. Methyltetrosediacetamid (S. 564) mit 5 Thln. Salzsäure von 5% (E. FISCHER, *B.* **29**, 1381). Beim Erwärmen bis zur Lösung von Tetracetylrhamnonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1486) mit Salzsäure von 5% (F.). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Weinsäure.

Methyltetrosediacetamid $C_9H_{18}O_5N_2$. *B.* Aus Tetracetylrhamnonsäurenitril und ammoniakalischer Ag_2O-Lösung (FISCHER, *B.* **29**, 1381). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 196—200° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in heissem, absoluten Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Acetamid und Methyltetrose.

2. *Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (*S. 1036—1037*).

a) ****l-Arabinose*** (*S. 1036*) OH.CH₂.C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(H)(OH).CHO. *B.* Bei der Hydrolyse des Pectins aus dem Enzian mittels Schwefelsäure (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* **1898 II**, 537). Durch Hydrolyse gewisser Traganthsorten (neben Fucose, S. 582) (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* **33**, 134). — Löslich in: 2,18 Thln. Wasser von 0°, 1,685 Thln. Wasser von 10°, 238,3 Thln. 90%igem Alkohol von 9° (RUFF, *B.* **32**, 555). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz Arabinoson (S. 565) (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **75**, 790). Beim Erhitzen von Arabinose mit Wasser auf 200° entsteht reichlich Furfurol, jedoch noch nicht bei vorsichtigem Destilliren bei 100°. Bei der Einwirkung von Säuren auf Arabinose entstehen Furfurol, Humussäure und Kohlensäure: Furfurol beim Destilliren, Humussäure hauptsächlich beim Erhitzen in geschlossenem Gefässe, Kohlensäure bei langsamer Destillation (BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [7] **11**, 175). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Milchsäure (ARAKI, *H.* **19**, 463). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Arabinosediaceton (s. u.). Bei längerem Stehen mit einer Lösung von NH_3 in Holzgeist und Zusatz von Aether entsteht eine Verbindung $C_5H_{11}O_4N$ (schmilzt bei 124°, unter Bräunung; für eine 10%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: 83°) (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **14**, 145). Arabinose giebt bei Einwirkung des Sorbosebacteriums l-Arabonsäure (S. 391) (BERTRAND, *C. r.* **127**, 728). — *Trennung* der Arabinose von Xylose, Glykose und Galactose mittels des Benzylphenylhydrazons: RUFF, OLLENDORF, *B.* **32**, 3236. — *Nachweis der Arabinose:* Durch eine frisch bereitete Lösung von 1 Thl. p-Bromphenylhydrazin, 3,5 Thln. Essigsäure von 50% und 12 Thln. Wasser (E. FISCHER, *B.* **27**, 2491).

β-Arabinose. *B.* Man löst 1 Thl. Arabinose in 1 Thl. kochendem Wasser und fällt nach dem Erkalten durch 20 Thle. absoluten Alkohol (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 201). — $[\alpha]_D$: 104—105°. Beim Verdunsten der heissen Lösung scheidet sich α-Arabinose aus.

Methylarabinosid $C_6H_{12}O_5 = C_5H_9O_5.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Arabinose mit 4 Thln. Holzgeist (mit 0,25% HCl), analog dem α-Methyl-d-Glykosid (S. 572) (E. FISCHER, *B.* **26**, 2407; **28**, 1156). — Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 169—171°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Aethylarabinosid $C_7H_{14}O_5 = C_5H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Wie bei Methylarabinosid (FISCHER, *B.* **26**, 2408). — Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol + Aether). Schmelzp.: 132—135°. Leicht löslich in Wasser und heissem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Arabinosediaceton $C_{11}H_{18}O_5$ = CH_2.CH—CH.CH—CH (?) [mit O.C(CH₃)₂.O zwischen CH₂ und CH, O.C(CH₃)₂.O zwischen CH und CH, und O-Brücke zwischen CH und CH]. *B.* Bei 20-stdg. Schütteln von 1 Thl. gepulverter Arabinose mit 20 Thln. wasserfreiem Aceton (mit 0,5% HCl) (E. FISCHER, *B.* **28**, 1163). Man entfernt HCl durch Ag_2CO_3, dampft die filtrirte Lösung ein und extrahirt den Rückstand mit 10 Thln. Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in 3 Thln. Alkohol bei 30° gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. — Nadeln. Schmelzp.: 41,5—43°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Für die wässerige Lösung (c = 2,4; t = 20°) ist $[\alpha]_D$: + 5,4°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in warmem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure von 0,1% in Arabinose und Aceton.

Arabinosetetranitrat $C_5H_6O_{13}N_4 = C_5H_6O_5(NO_2)_4$. *B.* Beim Eintropfen von conc. Schwefelsäure in die Lösung der Arabinose in conc. Salpetersäure bei 0° (WILL, LENZE, *B.* **31**, 72). — Farblose, monokline (TENNE) Krystalle. Schmelzp.: 85°. Zersetzt sich bei 120°. Bei längerem Erwärmen auf 50° wenig beständig. In Alkoholen ziemlich leicht löslich. Die Drehung der Lösungen verringert sich beim längeren Aufbewahren derselben. $[\alpha]_D^{20}$ (in 4,4%iger alkoholischer Lösung): — 101,3°, nach 20 Stunden: — 90°. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen.

Tetraacetylarabinose $C_{13}H_{18}O_9 = C_5H_6O_5(C_2H_3O_2)_4$. Syrup. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 7,6° (STONE, *Am.* **15**, 655). $[\alpha]_D$: + 26,39°.

Arabinoseäthylmercaptal $C_9H_{20}O_4S_2 = C_5H_{10}O_4(S.C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (S. 572) (E. FISCHER, *B.* **27**, 677). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124° bis 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Arabinosetrimethylenmercaptal $C_8H_{16}O_4S_2 = C_5H_{10}O_4:S_2:C_3H_6$ (bei 100°). *B.* Wie Glykosetrimethylenmercaptal (S. 573) (LAWRENCE, *B.* **29**, 551). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 150°.

Arabinosealdazin $C_{10}H_{20}O_8N_2 = [CH_2(OH).(CH.OH)_3.CH:N—]_2$. *B.* Analog dem Glykosealdazin (S. 571) (DAVIDIS, *B.* **29**, 2309). Sehr ähnlich dem Glykosealdazin.

Arabinoseoxim $C_5H_{11}O_5N = C_5H_{10}O_4:N.OH$. *B.* Aus l-Arabinose und überschüssigem alkoholischem Hydroxylamin (Ausbeute 96%) (WOHL, *B.* **32**, 3667). — Krystalle. Schmelzp.: 132—133° (W., *B.* **26**, 172); 138—139° (RUFF, *B.* **31**, 1577). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Zeigt Multirotation. Endwerth $[\alpha]_D^{20}$: +13,31° in 8%iger conc. Lösung. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Tetraacetylarabonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1480 u. Spl. dazu).

l-Arabinoson $C_5H_8O_5 = CH_2(OH).[CH(OH)]_2.CO.CHO$. *B.* Durch Oxydation von Arabinose mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosalz (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **75**, 791) erhält man eine Lösung, welche mit Phenylhydrazin schon in der Kälte Arabinosazon (Hptw. Bd. IV, S. 790) liefert.

b) ***d-Arabinose*** $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\,\overset{H}{\underset{OH}{C}}\,\overset{OH}{\underset{H}{C}}\,CHO$. *B.* Man erwärmt 10 g d-Arabinose-Diacetamid (s. u.) 15 Minuten lang mit 50 ccm sechsfach-normaler Schwefelsäure auf 100° (WOHL, *B.* **26**, 739). Bei der Oxydation von d-glykonsaurem Calcium (S. 424) mit basischem Ferriacetat + H_2O_2 im Sonnenlicht oder mittels Brom bei Gegenwart von Bleicarbonat (RUFF, *B.* **31**, 1574). — *Darst.* Durch Oxydation von d-glykonsaurem Calcium mit H_2O_2 in Gegenwart von basischem Ferriacetat (RUFF, *B.* **32**, 553). — Lange, glänzende, rhombische (TRAUBE, *B.* **26**, 741) Prismen. Schmelzp.: (corr.) 158,5—159,5°. Löslich in: 2,19 Thln. Wasser von 0°, 1,696 Thln. Wasser von 10°, 219,1 Thln. 90%igem Alkohol von 9°. Zeigt Multirotation; $[\alpha]_D^{20}$ (Endwerth): —105,1° (c = 9,4523). Ist aus wässeriger Lösung durch ammoniakalischen Bleiessig fällbar.

d-Arabinose-Diacetamid $C_9H_{18}O_6N_2 = CH_2(OH).(CH.OH)_3.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Ag_2O (dargestellt aus 20 g $AgNO_3$) in 200 ccm Ammoniak von 30% mit einer Lösung von 40 g Pentaacetyl-d-Glykonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1482) in 100 ccm Alkohol (WOHL, *B.* **26**, 736). Man verjagt nach 2 Tagen das NH_3 im warmen Luftstrom, verdünnt den Rückstand mit Wasser, entsilbert das Filtrat durch H_2S, dampft ein und fällt durch absoluten Alkohol. — Nädelchen. Schmelzp.: 187°. Löslich in etwa 25 Thln. heissem und 100 Thln. kaltem Alkohol von 90%. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Bei p = 10 und t = 20° ist $[\alpha]_D$: —9,5°.

d-Arabinoseoxim $C_5H_{11}O_5N = CH_2(OH).(CH.OH)_3.CH:N.OH$. Farblose, prismatische Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 138—139°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von HCN. Zeigt Multirotation; Endwerth $[\alpha]_D^{20}$: —13,23° in 8%iger wässeriger Lösung (RUFF, *B.* **31**, 1576).

c) ***Rac. Arabinose.*** *B.* Aus d- und l-Arabinose (WOHL, *B.* **26**, 742). — Rhombische (TRAUBE, *B.* **26**, 743) Tafeln. Harte Prismen, die, über P_2O_5 getrocknet, bei 163,5° bis 164,5° (corr.) schmelzen. Löslich in: 7,37 Thln. Wasser von 0°, 5,892 Thln. Wasser von 10°, 786 Thln. 90%igem Alkohol von 9° (RUFF, *B.* **32**, 554).

3. *Carminzucker $C_6H_{10}O_5$ (*S. 1037*) ist wohl zu streichen; vgl. v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2659.

4. *l-Ribose $C_5H_{10}O_5 = OH.CH_2.\overset{OH}{\underset{H}{C}}\,\overset{OH}{\underset{H}{C}}\,\overset{OH}{\underset{H}{C}}\,CHO$ (*S. 1037*). Wird von Natriumamalgam zu Adonit (S. 103) reducirt.

5. *Xylose $C_5H_{10}O_5$. a) ****l-Xylose*** (*S. 1037—1038*) $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\,\overset{OH}{\underset{H}{C}}\,\overset{H}{\underset{OH}{C}}\,CHO$. *B.* Durch Hydrolyse von Chagnalgummi (neben inactiver und etwas d-Galactose) (WINTERSTEIN, *B.* **31**, 1572). Durch Hydrolyse verschiedener Traganthsorten (neben Fucose, S. 582) (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* **33**, 134). — *Darst.* Bei der Strohpapierfabrication wird Stroh mit Aetzkalk unter Druck gekocht. Die hierbei erhaltenen Laugen liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure viel Xylose (STONE, TEST, *Am.* **15**, 195). Durch 5-stdg. Kochen

der fein zerstossenen und mit HCl, NH_3, Alkohol und Aether gewaschenen, harten, inneren Schalen von Cocosnüssen (TROMP, DE HAAS, TOLLENS, *A.* **286**, 303). — D^0: 1,535 (PIONCHON, *C. r.* **124**, 1523). Bei 4-tägigem Stehen mit einer Lösung von NH_3 in Holzgeist entsteht die krystallinische Verbindung $C_5H_{11}O_4N$ (schmilzt bei 130° unter Zersetzung. Für eine 10%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: — 18° 3') (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **14**, 144). Lässt man conc. Schwefelsäure zu in conc. Salpetersäure gelöster Xylose bei 0° zutropfen, so bildet sich ein Oel, aus welchem sich langsam Nadeln vom Schmelzp.: 141° abscheiden, die höchst wahrscheinlich ein Tetranitrat sind; trägt man den Zucker jedoch in Salpeterschwefelsäure ein, so wird Xyloseanhydriddinitrat (s. u.) erhalten (WILL, LENZE, *B.* **31**, 73). Xylose wird durch Sorbosebacterium zu Xylonsäure (S. 391) oxydirt (BERTRAND, *C. r.* **127**, 124). — **Nachweis:** vgl. W., T., *B.* **33**, 136 Anm.

Methylxylosid $C_6H_{12}O_5 = C_5H_9O_5.CH_3$. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht neben dem β-Derivat bei 40-stdg. Erhitzen auf 100° der Lösung von 1 Thl. Xylose in 10 Thln. warmem Holzgeist (mit 0,25%iger Salzsäure) (E. FISCHER, *B.* **28**, 1157). Die von HCl durch Ag_2CO_3 befreite Lösung wird zum Syrup verdunstet und dieser in der gleichen Menge Essigester gelöst. Nach 1-tägigem Stehen scheidet sich das β-Derivat aus und dann das α-Derivat. — Monokline, hemimorphe Nadeln (REUTER, *C.* **1899** II, 178). Schmelzp.: 90° bis 92°. Für die wässerige Lösung (c = 9,3; t = 20°) ist $[\alpha]_D$: + 152,35°. Löslich in ca. 300 Thln. heissem Essigester, viel leichter in Alkohol und Aceton als das β-Derivat. Wird weder von Emulsin, noch von Hefeinfus gespalten.

β-Derivat. *Darst.* S. das α-Derivat (FISCHER, *B.* **28**, 1157). — Fahnenartige Krystalle (aus Essigester). Dreieckige Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Für die wässerige Lösung (c = 9,1; t = 20°) ist $[\alpha]_D$: — 65,85°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. Löslich in ca. 20 Thln. heissem Aceton und in ca. 100 Thln. heissem Essigester.

Xyloseanhydriddinitrat $C_5H_6O_8N_2 = C_5H_6O_4(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von Xylose in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (WILL, LENZE, *B.* **31**, 73). — An einander gereihte Kügelchen aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 75—80°.

Tetraacetylxylose $C_{13}H_{18}O_9 = C_5H_6O_5(C_2H_3O)_4$. Feine Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 123,5—124,5° (STONE, *Am.* **15**, 654). Schmeckt bitter. $[\alpha]_D$: — 25,43°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol.

b) ***Inactive Xylose.*** *Darst.* Man trägt 5 g Brom in eine Lösung von 5 g Xylit (S. 103) und 12 g kryst. Soda in 40 g Wasser von 10° ein, lässt einige Stunden stehen, übersättigt dann mit H_2SO_4 und zerstört das Brom durch SO_2 (E. FISCHER, *B.* **27**, 2487).

6. Lyxose $C_5H_{10}O_5 = OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \ \overset{OH}{\underset{H}{C}}\ \ \overset{OH}{\underset{H}{C}}\ \ CHO$. *B.* Xylonsäure wird durch Erhitzen mit Pyridin in die stereomere Lyxonsäure (S. 391) umgelagert; das Lacton der letzteren liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Lyxose (FISCHER, BROMBERG, *B.* **29**, 581). Durch Abbau der Galactose (S. 567) über das Galactosoxim und Pentaacetylgalactonsäurenitril wird die Acetamidverbindung gewonnen, welche dann durch 2-stdg. Kochen mit 20 Thln. Normalschwefelsäure und 60 Thln. Wasser gespalten wird (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3105). — Syrup. $[\alpha]_D^{20}$: ungefähr — 11,3° in ca. 10%iger wässeriger Lösung. Liefert das gleiche Osazon wie Xylose (Hptw. Bd. IV, S. 790), wird durch Bromwasser zu Lyxonsäurelacton oxydirt (W., L.). Durch Anlagerung von Blausäure und nachfolgende Behandlung mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure (S. 437) (F., Br.).

Acetamidverbindung der Lyxose $C_9H_{18}O_6N_2 = CH_2(OH).[CH(OH)]_3.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Pentacetylgalactonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1482) und Silberoxydammoniak (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3104). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 222—226°.

7. Antiarose $C_6H_{12}O_5$. *B.* Entsteht neben Antiarigenin beim Erwärmen von Antiarin (Hptw. Bd. III, S. 570) mit Salzsäure (von 10%) (KILIANI, *C.* **1896** II, 591). — Syrup. Mit Brom und Wasser entsteht das Anhydrid der Antiaronsäure (S. 393).

8. Chinovose $C_6H_{12}O_5 = CH_3.(CH.OH)_4.CHO$. *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Aethylchinovosid (s. u.) mit 3 Thln. Schwefelsäure von 5% (E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* **26**, 2418). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, sehr schwer in absolutem Aether. Bei der Destillation mit Salzsäure von 12% entsteht 2,5-Methylfurfurol (Hptw. Bd. III, S. 726). Bräunt sich mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Aethylchinovosid s. *Hptw. Bd. III, S. 575.*

9. Methylpentose $C_6H_{12}O_5$. *B.* Durch Kochen eines aus Eiweiss durch Einwirkung von Alkalien entstehenden gummiartigen Kohlehydrates mit verdünnter Schwefelsäure (WEISS, *C.* **1898** II, 1210). — Schmelzp.: 91—93°. Monokline Krystalle. Dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, reducirt alkalische Cu-Lösung, giebt bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfurol. Das Osazon schmilzt bei 179—191°.

10. Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ *s. Hptw. Bd. I, S. 289 u. Spl. S. 104.*

11. Fucose $C_6H_{12}O_5$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1070 u. Spl. dazu.*

B. *Glykosegruppe $C_6H_{12}O_6$ *(S. 1038—1057).*

Bezüglich der *„Uebersicht der Zuckerarten" *(S. 1038) vgl. die Berichtigung im Hptw. Bd. I, S. 1586).*

3. *Formose $C_6H_{12}O_6$ *(S. 1039).* Zur Geschichte vgl.: LOEW, *Ch. Z.* **21**, 242, 718; E. FISCHER, *Ch. Z.* **21**, 635; TOLLENS, *Ch. Z.* **21**, 636. — *Darst.* 500 ccm 40%ige Formaldehydlösung werden, mit 5 L. Wasser verdünnt, mit 20 g amorphen Bleihydroxyds (aus der Lösung von basischem Bleiacetat mit Kalilauge gefällt) etwa eine Stunde im siedendem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen hinterbleibt ein syrupöser Rückstand, der, in einem Gemisch von $CH_3OH + C_2H_5OH$ gelöst, durch Fällung mit Aether von Pb-Salzen befreit wird; man filtrirt die ätherische Lösung und dampft bis zur syrupösen Consistenz ein (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 309).

5. *Methose $C_6H_{12}O_6$ *(S. 1040) ist gleich α-Akrose (S. 1038)*; vgl. E. FISCHER, *B.* **23**, 388.

5a. Zucker $C_6H_{12}O_6$. *B.* Aus Glykolaldehyd (S. 483) beim Erhitzen im Vacuum (FENTON, *Soc.* **71**, 376). — Gummiartige Masse. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Die Lösung reducirt schnell warme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, giebt beim Erhitzen auf 140° Furfurol, wird durch Hefe nicht vergohren. Der Zucker giebt ein Hexosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$ vom Schmelzp.: 168—170°. Beim Erhitzen des Zuckers im Vacuum auf 100—106° tritt Abspaltung von Wasser ein.

6. *Galactose $C_6H_{12}O_6$ *(S. 1040—1041).*

1) ****Inactive Galactose*** *(S. 1040).* *B.* Durch Hydrolyse von Chagnalgummi (neben Xylose und etwas d-Galactose) (WINTERSTEIN, *B.* **31**, 1572).

3) ****d-Galactose*** *(S. 1040)* $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CHO$ (vgl. E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 382; WOHL, LIST, *B.* **30**, 3101). *B.* Aus Torf durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (neben anderen Zuckern) (v. FEILITZEN, TOLLENS, *B.* **30**, 2575). Bei ½-stdg. Kochen von 20 g Galactit mit 100 ccm Schwefelsäure von 5% (RITTHAUSEN, *B.* **29**, 898). Durch Hydrolyse des Carubins (S. 589) (neben d-Mannose, S. 577) (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **129**, 229, 391, 614). Durch Hydrolyse des Xanthorhamnins (Hptw. Bd. III, S. 615 u. Spl. dazu) mit verd. Säuren (neben Rhamnose, S. 104) (C. u. G. TANRET, *Bl.* [3] **21**, 1066).

Schmelzp.: 170—171° (TANRET). Reductionsvermögen für FEHLING'sche Lösung: TARULLI, CUBEDDU, *G.* **26** II, 499. Verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu $C_6H_{10}O_5.2NH_3$ und bei Gegenwart von etwas Wasser zu $C_6H_{13}O_5N$ (S. 568). Beim Stehen mit Aetzkalk entstehen Meta- und ParaSaccharinsäure. Bei Einwirkung von Kali oder Natron auf die Galactose entstehen Talose, Tagatose, Pseudo-Tagatose (S. 578) und Galtose (S. 568) (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* **16**, 257, 262). Galactose liefert bei der Nitrirung zwei Pentanitrate (S. 568) (WILL, LENZE, *B.* **31**, 74). Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf Galactose entsteht Galactonsäure (S. 424) (BERTRAND, *C. r.* **127**, 730). Die Vergährung der Galactose durch Oberhefe erfolgt langsamer als durch Unterhefe, aber ebenfalls vollständig (BAU, *Ch. Z.* **21**, 188). Zur Vergährung durch Hefe vgl. auch: DIENERT, *C. r.* **128**, 569, 617.

Galactose-Modificationen: α-Galactose. Geht beim Erwärmen der wässerigen Lösung in β-Galactose über. Beim Auflösen in heissem Alkohol entsteht γ-Galactose. $[\alpha]_D$: 122° (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 197).

β-Galactose. *B.* Man löst 1 Thl. α-Galactose in 2,5 Thln. heissem Wasser und fällt nach einigen Minuten durch das 8-fache Volumen absoluten Alkohols (T.). $[\alpha]_D$:

81,6°. 1 Thl. löst sich bei 16° in 2,2 Thln. Wasser. Aus der Lösung krystallisirt allmählich α-Galactose.

γ-Galactose. *B.* Man löst in 30 g heissem Wasser 12 g Galactose und 0,03 g Na_2HPO_4 (mit wenig verdünnter Schwefelsäure neutralisirt), erhitzt einige Minuten lang auf dem Wasserbade und fällt nach dem Erkalten durch 240 ccm absoluten Alkohol (T.). $[\alpha]_D$: <53°. Geht, in Wasser gelöst, nach 2 Stunden in β-Galactose über.

Ammoniakverbindungen der Galactose. Verbindung $C_6H_{10}O_5.2NH_3$. *B.* Bei 2-wöchentlichem Stehen von 11 g Galactose mit 100 ccm absolutem Holzgeist, der mit NH_3-Gas gesättigt ist (L. DE BRUYN, LEENT, *R.* **14**, 140). — Nädelchen. Schmelzp.: 113° bis 114°, unter Entwickelung von NH_3.

Galactosamin $C_6H_{13}O_5N$. *B.* Bei 10-tägigem Stehen von 15 g Galactose, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 250 ccm alkoholischem Ammoniak (L. DE BRUYN, LEENT). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung). Für eine 10%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: 64,3°. Lässt sich unzersetzt aus heissem Holzgeist umkrystallisiren. Säuren bewirken Spaltung in NH_3 und Galactose. Zerfällt beim Kochen mit Methylalkohol in NH_3 und eine Verbindung $C_{12}H_{23}O_{10}N$ (L. DE BRUYN, LEENT, *R.* **15**, 83).

Methylgalactosid $C_7H_{14}O_6 + H_2O = C_6H_{11}O_6.CH_3 + H_2O$. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht neben dem β-Derivat beim Erhitzen von Galactose mit Holzgeist (mit 0,25% HCl), analog dem α-Methylglykosid (S. 572) (E. FISCHER, *B.* **28**, 1154; vgl. F., BEENSCH, *B.* **26**, 2481). Man schüttelt das Product mit Ag_2CO_3, dampft bis zum Syrup ein und fällt mit 4 Thln. Aceton. Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt je 20 Minuten lang mit 20 Thln. Essigester ausgekocht, wobei fast nur α-Derivat gelöst wird. — Rhombische (REUTER, *C.* **1899** II, 178) Krystalle (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 111—112°. Bei c = 9,1 und t = 20° ist $[\alpha]_D$: 179°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird von Emulsin nicht angegriffen (FISCHER, *B.* **28**, 1429).

β-Derivat. *Darst.* Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des α-Derivates (s. o.) (FISCHER, *B.* **28**, 1155). — Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 178—180° (corr.). Für die Lösung in kalt gesättigter Boraxlösung ist bei t = 20° und c = 8,5° $[\alpha]_D$: + 2,6°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 25 Thln. heissem, absolutem Alkohol. Wird von Emulsin gespalten (Unterschied vom α-Derivat).

Aethylgalactosid $C_8H_{16}O_6 = C_6H_{11}O_6.C_2H_5$ (bei 110°). Nadeln. Schmelzp.: 138—139° (FISCHER, BEENSCH). Für eine wässerige Lösung von 9,47% ist bei 20° $[\alpha]_D$: + 178,75°.

Galactoseäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(S.C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (S. 572) (E. FISCHER, *B.* **27**, 677). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140—142°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

Galactoseäthylenmercaptal $C_8H_{16}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5:S_2:C_2H_4$. *B.* Wie bei Glykoseäthylenmercaptal (LAWRENCE, *B.* **29**, 550). — Scheidet sich aus Alkohol meist syrupförmig ab. Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in Wasser.

*Galactosoxim $C_6H_{13}O_6N = C_6H_{12}O_5(:NOH)$ (*S. 1041*). *Darst.* Aus Galactose und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3103). — Schmelzp.: 173—174°. Wird durch Essigsäureanhydrid und geschmolzenes Natriumacetat in Pentacetylgalacton säurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1482) übergeführt

Galactosepentanitrate $C_6H_7O_{16}N_5 = C_6H_7O_6(NO_2)_5$. *B.* Beim Eintropfen von Schwefelsäure in die Lösung von Galactose in conc. Salpetersäure (WILL, LENZE, *B.* **31**, 74). — α-Verbindung. Büschelförmig gruppirte, wasserhelle Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 115—116°. Zersetzt sich bei 126°; bei 50° gut haltbar. $[\alpha]_D^{20}$: 124,7° in 4%iger alkoholischer Lösung. — β-Verbindung. Durchsichtige, monokline (TENNE) Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72—73°. Zersetzt sich bei 125°; bei 50° sehr wenig haltbar. In Alkohol leichter löslich als die α-Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: — 57° in 6,7%iger alkoholischer Lösung.

Galactosido-Glykonsäure $C_{12}H_{22}O_{12} = C_6H_{11}O_6.C_6H_{11}O_6$. *B.* Wie bei Glykosidoglykonsäure (S. 573) (FISCHER, BEENSCH, *B.* **27**, 2485). — $Ca(C_{12}H_{21}O_{12})_2$ (bei 100°). Amorph.

6a. Galtose $C_6H_{12}O_6$. *B.* Neben den beiden Tagatosen (S. 578) in kleiner Menge beim Erhitzen (70°; 3 Stdn.) einer wässerigen 20%igen Lösung von Galactose mit 3% (vom Gewicht des Zuckers) Kali. — *Darst.* Durch Erhitzen der Galactose (20%ige Lösung) mit Bleihydroxyd (10% vom Gewicht des Zuckers) neben etwas Talose (ca. 10%). Die nicht veränderte Galactose wird durch Gährung, die gleichzeitig entstandene Talose (S. 578) durch Fällung als Hydrazon mittels Naphtylhydrazin entfernt (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* **16**, 269). — Nur als Syrup erhalten. Geschmack undeutlich süss. Reductionsvermögen: 50% von dem der Galactose. Fast inactiv. Wird durch verdünnte Salzsäure leicht zerstört, durch Alkalien nicht in andere Zuckerarten verwandelt. Giebt mit Phenylhydrazin Galtosazon.

6b. Glutose $C_6H_{12}O_6$. *V.* In den exotischen Melassen (entstanden aus Glykose in Folge der umwandelnden Einwirkung des Kalkes); z. B. enthielt eine Melasse von Louisiana ca. 4,8% Glutose. — *B.* Bei der gegenseitigen Umwandlung von Glykose, Mannose und Fructose unter dem Einfluss von Alkalien; am besten durch Erhitzen (100°; 1 Std.) einer 20%igen Lösung von Handelsfructose oder von aus Rohrzucker bereitetem Invertzucker mit $Pb(OH)_2$ (10% vom Zucker). Die Bleisalze werden mittels Alkohol, der Rest des Metalles mittels alkoholischer Lösung von Weinsäure gefällt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit reiner Hefe gähren gelassen, wobei die Glutose fast rein zurückbleibt (L. de Bruyn, v. Ekenstein, *R.* **16**, 258, 275, 280). — Syrupförmig. Optisch inactiv. Nicht gährungsfähig. Das Reductionsvermögen ist etwa halb so gross, wie das der Glykose. Wird durch Alkalien direct in Säuren, nicht in andere Zuckerarten verwandelt. Giebt mit Resorcin und Salzsäure Violettfärbung, mit Phenylhydrazin das Glutosazon.

7. *Glykose (*S. 1041—1050*)).

1) **d-Glykose* $C_6H_{12}O_6 + H_2O = HO.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{OH}{\underset{H}{C}}\ \overset{H}{\underset{OH}{C}}.CHO + H_2O$ (*S. 1041*).

V. Im Harn der Diabetiker (vgl. le Goff, *C. r.* **127**, 817). In der Cerebrospinalflüssigkeit vom Kalbe und Menschen (Nawratzki, *C.* **1897** I, 1238). In Roggen, Gerste und Weizen (Jessen-Hansen, *C.* **1897** II, 863). Glykosegehalt tropischer Früchte: vgl. Prinsen, Geerligs, *Ch. Z.* **21**, 719. — *B.* Entsteht neben Mannose beim Stehen von Fructose mit Kalk und Wasser oder neben Fructose beim Stehen von Mannose mit Kalilauge (Lobry, v. Ekenstein, *R.* **14**, 208). — *Darst.* Zur Reindarstellung wird Glykose in das Glykosebenzhydrazid übergeführt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das freie Benzhydrazid wird durch Fällen mit Benzaldehyd entfernt (Wolff, *B.* **28**, 162). — d-Glykose zeigt die Erscheinung der Multirotation (vgl. Parcus, Tollens, *A.* **257**, 164; Schulte, T., *A.* **271**, 49). Vgl. dazu auch unten (S. 570) die Beobachtungen von Tanret über Modificationen der Glykose. Einfluss von Salzen und anderen Stoffen auf die Multirotation: Trey, *Ph. Ch.* **22**, 424. Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile Modification, Lösungswärme: Brown, Pickering, *Soc.* **71**, 768, 783.

Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 677. d-Glykose giebt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Spur Ferrosulfat Ameisensäure, Essigsäure, Tartronsäure (S. 354) und d-Glykoson (S. 575) (Cross, Bevan, Smith, *Soc.* **73**, 463; Morrell, Crofts, *Soc.* **75**, 788). Oxydation durch alkalische Ferricyankaliumlösung führt zu Glykonsäure (S. 424), CO_2 und Essigsäure (Tarugi, Nicchiotti, *G.* **27** II, 131). Glykose liefert mit einer Lösung von NH_3 in Holzgeist die Verbindung $C_6H_{13}O_5N$ (S. 571). Beim Erhitzen mit Ammoniak von 25% auf 100° entstehen Pyrazin, Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 817, 820, 822) und Pyridin (Hptw. Bd. IV, S. 104). Beim Eintropfen von conc. Schwefelsäure in die Lösung der Glykose in conc. Salpetersäure entsteht ein Pentanitrat (S. 573) (Will, Lenze, *B.* **31**, 73). Glykose zersetzt sich in erheblichem Betrage schon beim Kochen bezw. Eindampfen äusserst schwach alkalischer Lösungen (Bickel, *C.* **1899** I, 1168). Bei Einwirkung von Kali oder Natron resultiren Fructose (S. 576), Mannose (S. 577), Glutose (s. o.) und vielleicht noch ein vierter Zucker (Pseudo-Fructose) (Lobry de Bruyn, v. Ekenstein, *R.* **16**, 258). Aehnlich wirkt Kalk (vgl. L., v. E., *R.* **14**, 203); Einwirkung von Bleioxydhydrat: L., v. E., *R.* **15**, 92. Verhalten gegen ammoniakalische Kupferlösungen: Sjollema, *Ch. Z.* **21**, 739. Glykose liefert mit Aethylmercaptan und rauchender Salzsäure Glykoseäthylmercaptal (S. 572). Mit salzsäurehaltigem Aceton entsteht Glykosediaceton (S. 575). Bei der Einwirkung von Benzhydrazid und sehr verdünnter Natronlauge auf Glykose entsteht ein Gemisch der Benzoylosazone des Glyoxals und Methylglyoxals (Pinkus, *B.* **31**, 33; Davidis, *B.* **29**, 2310). Beim Erwärmen von Glykose mit Phenylhydrazin in Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge entsteht Methylglyoxalphenylosazon (Pinkus, *B.* **31**, 36). Durch Einwirkung von „Maltase" (Enzym aus Hefe) auf die conc. Lösung der Glykose nimmt die optische Activität und das Kupferreductionsvermögen ab, und es lässt sich vermittelst des Osazons die Bildung von Maltose (S. 579) nachweisen (Hill, *Soc.* **73**, 649). Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums entsteht Glykonsäure (S. 424) (Bertrand, *C. r.* **127**, 728).

Nachweis und Bestimmung der Glykose. 1) *Bestimmung mit Kupferoxyd (*S. 1044*). Brown, Morris, Millar (*Soc.* **71**, 95, 278) benutzen eine Lösung, welche im Liter 34,6 g Kupfervitriol, 173 g Seignettesalz und 65 g wasserfreies Aetznatron enthält. 50 ccm der frisch gemischten Lösung werden im Wasserbade erhitzt und, wenn sie die Temperatur des Wasserbades angenommen haben, mit der gewogenen oder gemessenen Zucker-

lösung vermischt, mit kochendem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und bei bedecktem Glase 12 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nun filtrirt man das Cu_2O, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether, reducirt im H-Strome zu Cu, wägt das Kupfer und zieht die Menge ab, welche in einem analogen Versuche ohne Gegenwart von Zucker erhalten wird. 1 g Glykose reducirt je nach der Verdünnung 2,325—2,562 g CuO. PFLÜGER (*P. Ar.* **66**, 635) modificirt *ALLIHN's Methode, indem er das bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen im Wasserbade ausgeschiedene, im Asbeströhrchen filtrirte, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene, bei 120° getrocknete Kupferoxydul direct wägt. Nach KJELDAHL (*Fr.* **35**, 344) bewirkt der Zutritt von Luft einen Fehler. Das Erhitzen mit FEHLING'scher Lösung soll daher in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden. Tabellen für die Correctur bei Bestimmung von Glykose, Fructose, Galactose, Milchzucker, Maltose: *Fr.* **35**, 348; vgl. dazu: BRUHNS, *C.* **1898** II, 903; *Fr.* **38**, 73; JESSEN-HANSEN, *C.* **1899** II, 574. Bestimmung des Kupfers der FEHLING'schen Lösung vor und nach der Einwirkung des Zuckers auf elektrolytischem Wege: TARULLI, *G.* **26** II, 485. Reductionsvermögen der FEHLING'schen Lösung: T., CUBEDDU, *G.* **26** II, 496. Nach LEHMANN (*C.* **1897** II, 233) titrirt man nach vollendeter Reduction das noch als Kupfersulfat vorhandene Kupfer der angewendeten FEHLING'schen Lösung jodometrisch zurück. Hierzu vgl. auch: RIEGLER, *Fr.* **37**, 22, 443; MAQUENNE, *Bl.* [3] **19**, 926; SCHOORL, *Z. Ang.* **1899**, 633.

Kritik der Methoden, welche auf der Kupferoxydreduction beruhen: PFLÜGER, *P. Ar.* **69**, 399.

9) *Mit α-Naphtol und conc. Schwefelsäure (*S. 1046*). Statt α-Naphtol empfiehlt NEITZEL (*Fr.* **35**, 589) Campher anzuwenden, bei dem kleine Mengen von Nitraten ohne Einfluss sind.

Bestimmung des Gehalts wässeriger Lösungen aus ihrem spec. Gewichte: BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* **71**, 72. Man erhält aus dem specifischen Gewichte der Lösungen die Menge der gelösten, wasserfreien Substanz durch Anwendung der „Divisoren" *D*, deren Werthe mit dem specifischen Gewicht der Lösung variiren. Ist *G* das 1000-fache $D^{15,5}_{15,5}$, so ist der Divisor $D = 3{,}848 - 0{,}00028\ (G - 1000) - 0{,}0000028\ (G - 1000)^2$ (BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* **71**, 275). Dividirt man D in (G — 1000), so erhält man das in 100 ccm Lösung enthaltene Gewicht in Grammen.

Bestimmung im Harn: RIEGLER, *C.* **1897** I, 774. Quantitative Bestimmung in Form von Baryumglykosat in diabetischen Harnen: CARPENÉ, *C.* **1897** II, 645.

Verbindungen der Glykose* (*S. 1046*): Das *Baryumglucosat entspricht der Formel $C_6H_{10}O_6Ba$ und nicht der Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$ von MAYER (CARPENÉ, *C.* **1897 II, 645).

Modificationen der Glykose. α-Glykose. *B.* Scheidet sich immer aus beim Verdunsten der Lösungen in der Kälte (TANRET, *Bl.* [3] **13**, 728). — $[\alpha]_D$: 106°. Geht, in Wasser gelöst, langsam in der Kälte, rasch beim Kochen, in β-Glykose über. Dieselbe Umwandlung, aber viel langsamer, bewirkt Alkohol.

β-Glykose. *B.* Beim Erkalten oder Fällen durch Alkohol von conc., heissen, wässerigen Glykoselösungen (TANRET, *Bl.* [3] **13**, 730). Entsteht hauptsächlich beim Krystallisiren einer Glykoselösung bei 92° (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 359). — $[\alpha]_D$: 52,5°. Umwandlungswärme von α- und γ-Glykose in β-Glykose: BERTHELOT, *A. ch.* [7] **7**. 57. Wandelt sich in Gegenwart von wenig Wasser in α-Glykose um. Löslich in 4,42 Thln. kaltem Alkohol von 60% und in 24 Thln. kaltem Alkohol von 90%.

γ-Glykose. *B.* Bei längerem Erhitzen von Glykose auf 100° (T., *Bl.* [3] **13**, 733). Man löst 1 Thl. des Productes in 1 Thl. kalten Wassers und fällt durch absoluten Alkohol. — Mikroskopische Krystalle. $[\alpha]_D$: 22,5°. Wird von Wasser in β-Glykose umgewandelt.

*Glykose und Ammoniak (*S. 1046*). 1) und 2) *Glykosine (*S. 1046—1047*), *s. 2,6-Dimethylpyrazin, Bd. IV, S. 822.* Vgl. ferner: TANRET, *Bl.* [3] **17**, 801.

3. *Basen $C_6H_{13}O_5N$ (*S. 1047*). a) ***Glykosamin, Chitosamin*** $CHO.CH(NH_2)(CH.OH)_3.CH_2.OH$ (*S. 1047*). *B.* Durch Spaltung von Eieralbumin (SEEMANN, MÜLLER, *C.* **1898** II, 1271). Durch Erwärmen der vom Sorbosebacterium (= BROWN's Bacterium xylinum) auf Nährflüssigkeiten, z. B. Bier, erzeugten Zooglöa-Masse mit conc. Salzsäure (EMMERLING, *B.* **32**, 541). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Chitosan (Hptw. Bd. III, S. 576) (ARAKI, *H.* **20**, 505) oder Pilzcellulose (WINTERSTEIN, *H.* **21**, 137) mit conc. Salzsäure. — *Darst. der freien Base.* Durch Einwirkung von Diäthylamin auf das Chlorhydrat in alkoholischer Lösung (BREUER, *B.* **31**, 2194). Durch Einwirkung von Natriummethylat auf das Chlorhydrat in absolutem Methylalkohol (v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *B.* **31**, 2476; *R.* **18**, 79).

S. 1047, Z. 17 v. o. statt: „B. 17, 213" lies: „B. 17, 243".

Krystallpulver. Schmelzp.: 105—110° (L. D. BR., v. E.); 110° (unter Zersetzung) (BR.). Löslich in ca. 38 Thln. siedendem Methylalkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. $[\alpha]_D$:

ca. + 48° in ca. 1%iger wässeriger Lösung, bei stärkerer Concentration anscheinend etwas geringer (Br.). $[\alpha]_D$: + 44° in 0,4%iger wässeriger Lösung (L., v. E.). Vollkommen trocken aufbewahrt, ist Chitosamin gut haltbar. Die ganz reine Base ist auch in wässeriger Lösung ziemlich beständig; bei der Zersetzung, die durch Feuchtigkeit, Luftzutritt und Gegenwart von freiem Alkali beschleunigt wird, bildet sich nebst anderen Zersetzungsproducten Fructosamin (S. 576) (L. d. Br., v. E., *R.* **18**, 79). Auch beim Stehen in methylalkoholischer Lösung scheidet sich Fructosamin ab (A., L. d. Br.). Beim Kochen mit absolutem Methylalkohol entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10}NH_3 + 2H_2O$ (s. u.) (Sjollema, *R.* **18**, 292). Bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf das salzsaure Salz scheint Glykoson (S. 575) zu entstehen (v. E., L. d. Br.). Glykosamin liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure eine zuckerartige Substanz, welche durch Brom zu Chitonsäure (S. 426), durch Salpetersäure zu Isozuckersäure (S. 436) oxydirt wird. Bromwasser oxydirt Glykosamin zu Chitaminsäure (S. 426). Verhalten im Thierkörper: Fabian, *H.* **27**, 167. — *Glykosaminchlorhydrat $C_6H_{13}O_5N.HCl$. α-Modification. $[\alpha]_D$: 100° unmittelbar nach der Auflösung (Tanret, *Bl.* [3] **17**, 804). — β-Modification. *B.* Man löst α-Glykosaminchlorhydrat in 2 Thln. Wasser bei 60°, kühlt ab und giesst unter heftigem Rühren in 10 Thle. absoluten Alkohols (T., *Bl.* [3] **17**, 802, 804). Hexagonale Krystalle. $[\alpha]_D$: + 75° unmittelbar nach der Auflösung, + 72,50° nach einigen Stunden. — $C_6H_{13}O_5N.HJ$. Glasglänzende Platten, die sich oberhalb 135° bräunen und bei ca. 165° zersetzen (Br.). — Oxalat $(C_6H_{13}O_5N)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Schmelzp.: ca. 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (Br.).

Base $C_{12}H_{20}O_{10}NH_3 + 2H_2O$. *B.* Beim mehrstdg. Kochen von d-Glykosamin mit absolutem CH_3OH und darauffolgendem Ausäthern bildet sich ein hygroskopischer Niederschlag, aus dem durch Behandlung mit Aether und 80%igem Alkohol kleine Krystalle obiger Zusammensetzung gewonnen werden (Sjollema, *R.* **18**, 292). — Schmelzp.: 132° bis 134°. Löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Die wässerige Lösung ist linksdrehend; die Linksdrehung nimmt beim Stehen der Lösung allmählich ab und geht schliesslich in Rechtsdrehung über. Zersetzt sich bereits in wässeriger Lösung sowie beim kurzen Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von NH_3.

b) ****Isoglykosamin*** (*S. 1047*) $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \overset{OH}{\underset{H}{C}}\ CO.CH_2.NH_2$ (vgl. E. Fischer, *B.* **27**, 3215).

d) ***Verbindung*** $C_6H_{13}O_5N$. *Darst.* Man sättigt die Lösung von 15 g wasserfreier Glykose in 250 ccm absolutem Alkohol mit NH_3, lässt 10 Tage unter häufigem Schütteln stehen und dann etwa 1 Monat lang in einer Schale bei Luftabschluss (Stone, *Am.* **17**, 193). Bei mehrwöchentlichem Stehen von entwässerter Glykose mit absolutem Methylalkohol, der vorher mit trockenem NH_3-Gas gesättigt ist (Lobry de Bruyn, *R.* **14**, 99). — Nadeln (aus Holzgeist von 95%). Schmelzp.: 127—128° (unter Zersetzung) (L.). Warzen. Schmelzp.: 122—123° (Stone). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird schon von verdünnten Säuren in NH_3 und Glykose zerlegt. Verliert an der Luft und auch beim Kochen mit Wasser NH_3.

Glykosealdazin $C_{12}H_{24}O_{10}N_2 = CH_2.OH.[CH(OH)]_4.CH:N.N:CH.[CH(OH)]_4.CH_2.OH$. *B.* Bei $2\frac{1}{2}$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von je 4 g Glykose mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und 30 ccm wasserfreiem Methylalkohol (Davidis, *B.* **29**, 2308). Man tröpfelt die nach dem Abkühlen abgegossene, methylalkoholische Lösung vorsichtig, unter Umrühren, in absoluten Aether und etwas wasserfreies Aceton ein. — Krystallpulver. Schmelzp.: ca. 100°. Aeusserst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Holzgeist, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt mit verdünnten Säuren sofort in Hydrazin und Glykose.

*Glykosoxim $C_6H_{13}O_6N = C_6H_{12}O_5:NOH$ (*S. 1047*). *Darst.* Man versetzt eine heisse Lösung von 77 g $NH_3O.HCl$ in 25 ccm Wasser mit einer lauwarmen Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht den Niederschlag mit 300 ccm absolutem Alkohol und trägt in die vereinigten, bis fast zum Sieden erhitzten Filtrate 180 g pulverisirte Glykose ein und lässt mehrere Tage stehen (Wohl, *B.* **26**, 730). — Schmelzp.: 137,5° (W.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Pentaacetylglykonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1482).

Glykosaminoxim $C_6H_{14}O_5N_2 = CH_2(OH).[CH(OH)]_3.CH(NH_2).CH:N.OH$. *B.* Das Chlorhydrat erhält man, wenn man die conc. wässerige Lösung von 15 g $NH_3O.HCl$ mit 4,6 g Natrium, gelöst in 80 ccm absolutem Alkohol, versetzt und zu der filtrirten Lösung 20 g salzsaures Glykosamin giebt (Winterstein, *B.* **29**, 1393). Man engt die Flüssigkeit nach

12 Stunden bei 45° ein. — *Darst. der freien Base.* Aus freiem Glykosamin und $NH_2.OH$ in methylalkoholischer Lösung. Durch Zerlegen des Chlorhydrats mit Diäthylamin (BREUER, *B.* 31, 2198). — Prismatische Krystalle aus absolutem Methylalkohol; bräunt sich schon etwas unter 100° und schmilzt bei ca. 127°. — $C_6H_{14}O_5N_2.HCl$. Glänzende, kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem. verdünntem Alkohol.

Methylglykosid $C_7H_{14}O_6 = CH(OCH_3).CH(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH_2.OH$ (O-Brücke zwischen $CH(OCH_3)$ und CH).

α-Derivat. *Darst.* Man löst 1 Thl. wasserfreie, gepulverte d-Glykose in 4 Thln. wasserfreiem, heissem Holzgeist, 0,25% HCl enthaltend, erhitzt das Product 50 Stunden lang im Rohr auf 100° und dampft die Lösung auf $^1/_3$ Volumen ein. Bei längerem Stehen oder rascher auf Zusatz einiger Krystalle scheidet sich zunächst das α-Methylglykosid aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterem 40-stdg. Erhitzen mit Holzgeist (mit 0,25% HCl) neue Mengen des α-Methylglykosids (E. FISCHER, *B.* **26**, 2406; **28**, 1151). Entsteht neben β-Methylglykosid bei 30-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 g α-Aethylglykosid mit 10 ccm wasserfreiem Holzgeist (mit 0,5% HCl) (F.). Entsteht auch bei 15-stdg. Kochen von 1 Thl. Stärke mit 10 Thln. Holzgeist (mit 1% HCl) (F.). Bei mehrtägigem Stehen einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung von 1 Thl. Acetochlorhydrose (Hptw. Bd. I, S. 1048) oder Pentaacetylglykose in 6 Thln. Holzgeist (F.). — Rhombische, sphenoïdisch-hemiëdrische Säulen (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080). Schmelzp.: 165—166°. Für eine 10%ige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D$: +157,6°. Löslichkeit bei 17°: in Wasser 63, in absolutem Alkohol 0,5, in Alkohol von 90% 1,6 (v. EKENSTEIN, *R.* **13**, 185). Fast unlöslich in Aether. Schmeckt süss. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in d-Glykose und $CH_3.OH$. Invertin oder Hefe, nicht aber Emulsin bewirken dieselbe Spaltung (F., *B.* **27**, 2990). Spaltung durch verschiedene Hefenenzyme: KALANTHAR, *H.* **26**, 94.

β-Derivat $C_7H_{14}O_6 + {^1/_2}H_2O$. *B.* Entsteht neben dem α-Derivat beim Behandeln von Glykose mit einer 28%igen Lösung von HCl-Gas in Holzgeist (v. EKENSTEIN, *R.* **13**, 184). Scheidet sich beim langsamen Krystallisiren früher als das α-Derivat aus. — *Darst.* Entsteht neben dem α-Derivat (s. d.) beim Erhitzen von d-Glykose mit Holzgeist (mit 0,25% HCl) (FISCHER, *B.* **28**, 1151). Man dampft die Mutterlaugen vom α-Derivat bis zum Syrup ein und lässt einige Wochen stehen (oder versetzt mit Aether bis zur Trübung und lässt 3—8 Tage in der Kälte stehen). Zur Reindarstellung werden die ausgeschiedenen Krystalle erst aus absolutem Alkohol, dann aus 80%igem Alkohol fractionirt krystallisirt. — Tetragonale Tafeln (TIETZE, *C.* **1898** II, 1081). Schmelzp.: 104° (wasserfrei). Löslichkeit bei 17° in Wasser 58, in absolutem Alkohol 1,5, in Alkohol von 90% 4,2. Für eine 8%ige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D$: —31,85°. Wird von kalter, methylalkoholischer Säure in das α-Derivat übergeführt. Wird von Invertin nicht verändert, Emulsin bewirkt aber leicht Spaltung in Glykose und Holzgeist (FISCHER, *B.* **27**, 2987).

α-Aethylglykosid $C_8H_{16}O_6 = C_6H_{11}O_6.C_2H_5$. *B.* Bei 72-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. wasserfreier d-Glykose mit 4 Thln. Alkohol (mit 0,25% HCl), analog dem α-Methylglykosid (s. o.) (FISCHER, *B.* **28**, 1153). Man engt die alkoholische Lösung ein und kocht den Rückstand einige Stunden mit Essigester aus, verjagt den Essigester und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um. — Rhombische, sphenoïdisch-hemiëdrische Säulen (TIETZE, *C.* **1898** II, 1081). Schmelzp.: 113—114°. $[\alpha]_D^{20}$: +150,5° in 9%iger wässeriger Lösung. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Glykoseäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(S.C_2H_5)_2$. *B.* Man schüttelt die auf 0° abgekühlte Lösung von 70 g Glykose in 70 g Salzsäure (D: 1,19) mit 40 g $C_2H_5.SH$ (E. FISCHER, *B.* **27**, 674). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Für eine 4,9%ige, wässerige Lösung ist bei 50° $[\alpha]_D$: —29,8°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol, löslich in Natronlauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung in Glykose und Aethylmercaptan Schmeckt bitter. — $Na.C_{10}H_{21}O_5S_2$ (bei 100°). Feine Nadeln. Wird durch Wasser theilweise zerlegt.

Glykoseisoamylmercaptal $C_{16}H_{34}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(S.C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 5 Thln. Glykose in 20 Thln. Salzsäure (D: 1,19) mit 6 Thln. Isoamylmercaptan (FISCHER, *B.* **27**, 678). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—142°. Schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol.

Glykoseäthylenmercaptal $C_8H_{16}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5S_2.C_2H_4$ (bei 100°). *B.* Bei 10 bis 20 Minuten langem Schütteln von 20 g gepulvertem Traubenzucker, gelöst in 20 g Salzsäure (D: 1,19) mit 11 g reinem Aethylenmercaptan (LAWRENCE, *B.* **29**, 548). — Feine

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Löslich in ca. 3 Thln. siedendem, in ca. 12 Thln. Wasser von 20° und in ca. 30 Thln. kochendem Alkohol. Für die Lösung in Wasser ist bei c = 10,8 und t = 20° $[\alpha]_D$: —10,81°. Sehr wenig löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Schmeckt bitter. Wird bei mehrstdg. Kochen mit Salzsäure von 5% nur wenig angegriffen.

Glykosetrimethylenmercaptal $C_9H_{18}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5S_2.C_3H_6$. *B.* Bei 10 Minuten langem Schütteln von 10 g Traubenzucker, gelöst in 12 g Salzsäure (D: 1,19) mit 6 g reinem Trimethylenmercaptan (S. 129) (LAWRENCE, *B.* **29**, 550). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Löslich in ca. $1^1/_2$ Thln. siedendem Wasser, in 9 Thln. kaltem Wasser und in ca. 15 Thln. kaltem Alkohol. Schmeckt bitter.

Glykosido-Glykonsäure $C_{12}H_{22}O_{12} = C_6H_{11}O_6.C_6H_{11}O_6$. *Darst.* Man löst unter Erwärmen 7 g d-Glykose in 10 g Glykonsäure (S. 424), kühlt auf 40° ab und sättigt mit HCl-Gas. Man lässt einige Stunden stehen und sättigt wieder mit HCl u. s. w. Dann giesst man in die 5-fache Menge Eiswasser, neutralisirt mit $PbCO_3$, entfernt aus der Lösung das Blei durch H_2SO_4 und das Chlor durch Ag_2O, dampft die Lösung unterhalb 50° ein und fällt durch 200 ccm Eisessig (FISCHER, BEENSCH, *B.* **27**, 2484). — Amorphes Pulver. $Ca(C_{12}H_{21}O_{12})_2$ (bei 100°).

Glykosepentanitrat $C_6H_7O_{16}N_5 = C_6H_7O_6(NO_2)_5$. *B.* Beim Eintropfen von Schwefelsäure in die Lösung von Glykose in conc. Salpetersäure (WILL, LENZE, *B.* **31**, 74). — Wasserklare, zähflüssige Masse, die in Eiswasser erstarrt und im Kältegemisch spröde und zerreiblich wird, jedoch bei etwa 10° sich wieder verflüssigt; bei 50° sehr wenig haltbar; zersetzt sich im Schmelzröhrchen bei 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. $[\alpha]_D^{20}$: 98,7° in 6%iger alkoholischer Lösung. Wandelt sich, mehrere Tage mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in Berührung gelassen, in ein Product mit ca. 15,25% N um, das in Alkohol leicht löslich ist, bei ca. 60° schmilzt und sich aus Alkohol in einander gereihten Kügelchen abscheidet. Dieselbe Substanz (ein Glykosannitrat?) bildet sich auch aus Glykosan (S. 574) (W., L., *B.* **31**, 86).

α-Methylglykosidtetranitrat $C_7H_{10}O_{14}N_4 = C_7H_{10}O_6(NO_2)_4$. *B.* Bei der Nitrirung von α-Methylglykosid (WILL, LENZE, *B.* **31**, 80). — Glänzende, quadratische (TENNE) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 49—50°. Zersetzt sich bei 135°; bei 50° recht beständig. $[\alpha]_D^{20}$: 140° in 6,2%iger alkoholischer Lösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung auch beim Erwärmen nur langsam. Alkoholisches Ammoniak regenerirt das α-Methylglykosid.

Glykosepentaacetat** $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7O_6(C_2H_3O)_5$. a) ***α-Derivat. *B.* Entsteht neben etwas β-Derivat beim Erhitzen von 3 g entwässerter Glykose mit 12 g Essigsäureanhydrid, 1,5 g Natriumacetat (TANRET, *Bl.* [3] **13**, 268). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Natronlauge und löst ihn nach dem Trocknen in 10 bis 12 Thln. kochendem Alkohol von 95%. — Schmelzp.: 130°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 7 Thln. Benzol, in 47 Thln. Aether; bei 15° in 76 Thln. Alkohol von 95%. In jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$. Für die Lösung in $CHCl_3$ (1,5 g gelöst in 11 ccm) ist $[\alpha]_D$: 3,66°. Sublimirt im Vacuum.

b) ***β-Derivat.*** *B.* Entsteht neben kleinen Mengen des α- und γ-Derivates beim Erhitzen von entwässerter Glykose (3 g) mit 12 g Essigsäureanhydrid und 0,3 g $ZnCl_2$ (TANRET). Beim Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol von 95% scheidet sich zunächst das α-Derivat und zuletzt das β-Derivat aus. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 86°. Löslich in 2,3 Thln. Benzol, in 12,7 Thln. Aether; bei 15° in 21,8 Thln. Alkohol von 95%. In jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$. Lässt sich im Vacuum sublimiren. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: 60°.

c) ***γ-Derivat** (*S. 1048*). *B.* Bei kurzem Kochen des α- und β-Derivates (1 Thl.) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und $^1/_{20}$ Thl. $ZnCl_2$ (TANRET, vgl. {ERWIG, KÖNIGS, *B.* **22**, 1464}). Durch Einwirkung von Acetanhydrid und Schwefelsäure auf Rohrzucker, neben nicht krystallisirenden Verbindungen (SKRAUP, *B.* **32**, 2413). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (T.); 113° (SK.). Löslich in 6,1 Thln. Benzol und in 36 Thln. Aether; bei 15° in 53 Thln. Alkohol von 95%. Für die Lösung von 1 g in 11 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$: 101,75°.

Acetylglykosamin $C_8H_{15}O_6N = C_6H_{12}O_5N(COCH_3)$. *B.* Durch Zufügen von Essigsäureanhydrid zu in wenig absolutem Methylalkohol gelöstem Glykosamin (BREUER, *B.* **31**, 2198). — Nadeln aus absolutem Methylalkohol. Bräunt sich oberhalb 150°; zersetzt sich bei ca. 190°. Leicht löslich in Wasser und siedendem Methylalkohol.

Pentacetylglykosamin $C_{16}H_{23}O_{10}N = C_6H_8O_5N(C_2H_3O)_5$. *B.* Bei der Acetylirung von salzsaurem Glykosamin durch kurzes Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bilden sich zwei isomere Pentacetate. a) Nadeln. Schmelzp.: 183,5°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Ihre Lösung in $CHCl_3$ ist inactiv. b) Lange Nadeln. Schmelzp.:

133°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. $[\alpha]_D$: + 86,5° in 2%iger $CHCl_3$-Lösung. Beide Pentacetate werden durch verdünnte, siedende Salzsäure fast quantitativ in salzsaures Glykosamin zurückgeführt (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 18, 83).

*****Acetochlorhydrose** $C_{14}H_{19}O_9Cl = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$ (*S. 1048*). *Darst.*: RYAN, *Soc.* **75**, 1054.

*****Glykosan** (von GÉLIS) $C_6H_{10}O_5$ (*S. 1049*). Verhalten bei der Nitrirung vgl.: WILL, LENZE, *B.* **31**, 86.

Lävoglykosan $C_6H_{10}O_5$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Thl. Piceïn (Hptw. Bd. III, S. 601) mit 20 Thln. Barytwasser (TANRET, *Bl.* [3] **11**, 950). Man sättigt mit CO_2, schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und verdunstet die wässerige Lösung. Der Rückstand wird mit Essigäther ausgekocht. — Rhombische (WYROUBOW, *Bl.* [3] **11**, 952) Prismen. Schmelzp.: 178°. Aeusserst löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich bei 22° in 5,8 Thln. Alkohol von 90% und in 19,6 Thln. absolutem Alkohol, in 24 Thln. Essigäther. Für eine 10%ige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D$: — 66,6°. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam in Glykose über.

Lävoglykosantrinitrat $C_6H_7O_{11}N_3 = C_6H_7O_5(NO_2)_3$. *B.* Bei der Nitrirung von Lävoglykosan in sehr geringer Ausbeute (WILL, LENZE, *B.* **31**, 87). — Glasglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101°. $[\alpha]_D^{20}$: — 61,4° in 2,4%iger alkoholischer Lösung.

Lävoglykosantriacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Feine Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 107—108° (TANRET). Sehr leicht löslich in warmem Aether und Alkohol. $[\alpha]_D$: — 45,5°.

*****Diglykose** und *****Oktacetyldiglykose** (*S. 1049*) *sind zu streichen;* vgl. E. FISCHER, *B.* **26**, 2402.

*Verbindungen von Glykose mit Aldehyden und Ketonen (*S. 1049*).

Methylenglykose $C_7H_{12}O_6 = C_6H_{10}(CH_2)O_6$. *Darst.* Durch mehrere Monate langes Stehenlassen einer Mischung von 500 g amerikanischem Traubenzucker, 500 g 40%iger Formaldehydlösung, 50 g conc. Salzsäure und 50 g Eisessig (TOLLENS, *B.* **32**, 2585). — Nädelchen aus Wasser, die ½ Mol.-Gew. H_2O enthalten, welches sie bei 100° abgeben; sintert bei 175—180°, schmilzt bei 187—189°. $[\alpha]_D$: + 9,4° (in wässeriger Lösung; c = 11,5). Reducirt FEHLING'sche Lösung viel schwächer, als Traubenzucker. Nicht gährfähig. Giebt mit Phloroglucin + Salzsäure eine weissliche Trübung, welche sich zu gelblichen, später röthlichen Flocken zusammenballt.

*****Verbindungen** $C_8H_{11}O_6Cl_3$ (*S. 1049, Z. 17 v. u.*). *B.* {Bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° im Rohre von gleichen Theilen Chloral und wasserfreier Glykose entstehen zwei isomere Körper $C_8H_{11}O_6Cl_3$, die . . . . . (HEFFTER, *B.* **22**, 1051).} Man verjagt durch Wasserdampf das freie Chloral und engt die wässerige Lösung ein, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit heissem Aether und löst sie dann in siedendem Alkohol. Zunächst krystallisirt Parachloralose aus (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 9, 17; **11**, 37, 303; PETIT, POLONOWSKI, *Bl.* [3] **11**, 125).

a) ****α-Verbindung, Para-Chloralose.*** Dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 227—230°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und $CHCl_3$, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. 100 ccm Alkohol von 95% lösen bei 20° 0,6688 g. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Parachloralsäure (s. u.). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Chloral und Glykose. Wird von heisser, conc. Salpetersäure nicht angegriffen. Stark hypnotisch.

Tetraacetylderivat $C_{16}H_{19}O_{10}Cl_3 = C_8H_7O_6Cl_3(C_2H_3O)_4$. Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 106°. Kp_{25}: 250° (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] **11**, 40).

Disulfonsäure $C_8H_{11}O_{12}Cl_3S_2 = C_8H_9O_6Cl_3(SO_3H)_2$. *B.* Wie bei Chloralosedisulfonsäure (s. u.) (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] **11**, 41). — $Ba.C_8H_9O_{12}Cl_3S_2$. Mikroskopische Nadeln.

Parachloralsäure $C_7H_9O_6Cl_3 + 2H_2O$. *B.* Aus Para-Chloralose wie bei Chloralsäure (s. u.) (H., R.). — Tafeln. Schmelzp.: 202°. Aeusserst löslich in Alkohol.

b) ****β-Verbindung, Chloralose.*** Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 187°. 100 Thle. Wasser von 18,6° lösen 0,65 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn. Schmeckt bitter. Wird von $KMnO_4$ zu Chloralsäure $C_7H_9O_6Cl_3$ oxydirt. Giftig. Stark hypnotisch.

Tetracetylderivat $C_{16}H_{19}O_{10}Cl_3 = C_8H_7O_6Cl_3(C_2H_3O)_4$. Schmelzp.: 145°.

Chloralosedisulfonsäure $C_8H_{11}O_{12}Cl_3S_2 = C_8H_9O_6Cl_3(SO_3H)_2$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen von 15 g Chloralose mit 35 g Vitriolöl und 80 g rauchender Schwefelsäure (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] **11**, 39). — $Ba.C_8H_9O_{12}Cl_3S_2$ (im Vacuum). Unbeständig.

Chloralsäure $C_7H_9O_6Cl_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 20 g $KMnO_4$ in ein erwärmtes Gemisch aus 30 g Chloralose, gelöst in 1 L. Wasser und 50 g

HNO_3 (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 11, 39). Man verdunstet die Lösung im Vacuum und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 212°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol.

Dichloralglykose $C_{10}H_{10}O_6Cl_6$. *B.* Entsteht neben Chloralose (S. 574) und Monochloralglykosan (s. u.) beim Eintragen von 100 g gepulverter Glykose in ein Gemisch aus 85 g Chloralhydrat und 130 ccm H_2SO_4 von 66° (MEUNIER, *Bl.* [3] 15, 631). Man giesst nach ½ Stunde in Wasser und behandelt den gewaschenen Niederschlag mit kaltem Alkohol, der Chloralose aufnimmt. Der Rückstand giebt an Aether Dichloralglykose ab; ungelöst bleibt Monochloralglykosan. — Nadeln. Schmelzp.: ca. 225°. Unlöslich in Wasser. Löst sich bei 20° in etwa 300 Thln. Alkohol und in 45 Thln. Aether. Beständig gegen verdünnte Säuren.

Monochloralglykosan $C_8H_9O_5Cl_3$. *B.* Siehe Dichloralglykose (MEUNIER). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: ca. 225°. Löslich in 1000 Thln. Aether, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in siedendem Alkohol. Beständig gegen verdünnte Säuren.

Glykose-Aceton $C_9H_{16}O_6 = C_6H_{10}O_6:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben wenig Glykose-Diaceton (s. u.) beim Schütteln von Traubenzucker mit Holzgeist und Aceton (½% HCl enthaltend) (E. FISCHER, *B.* 28, 2496). Das sofort von der Salzsäure durch $PbCO_3$ und Ag_2CO_3 befreite Product wird eingedampft. — Feine Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 156° bis 157°. Für die Lösung in Wasser ist bei c = 9,22 und t = 20° $[\alpha]_D$: — 11°. Destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt. Löslich in ca. 20—25 Thln. heissem Eisessig, leicht in Wasser, Alkohol und Aceton. Wird durch verdünnte Säuren äusserst leicht in Aceton und Glykose zerlegt. Wird von Emulsin und Hefe nicht verändert.

Glykosediaceton $C_{12}H_{20}O_6$. *B.* Man löst 30 g gepulverte Glykose in 400 g wasserfreiem Holzgeist (mit 1% HCl), lässt 40 Stunden stehen und verdunstet dann die von HCl durch Ag_2CO_3 befreite Lösung im Vacuum bei 30—35° bis zum Syrup. Diesen löst man in 100 ccm Aceton und verdunstet wieder im Vacuum. Der Rückstand wird mit 350 ccm Aceton (mit ½% HCl) 10 Stunden lang geschüttelt und bleibt dann 1½ Tage bei 33° stehen. Man dampft die von HCl durch Ag_2CO_3 befreite Lösung bis zum Syrup ein und extrahirt diesen mit Aether (E. FISCHER, *B.* 28, 1165). — Lange, feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 107—108°. Für die wässerige Lösung (c = 4,9; t = 20°) ist $[\alpha]_D$: — 18,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und warmem Aether, löslich in ca. 7 Thln. siedendem Wasser und in ca. 200 Thln. siedendem Ligroïn. Schmeckt bitter. Zerfällt bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° mit Salzsäure (von 0,1%) in Aceton und Glykose. Wird von Emulsin nicht gespalten.

* **Glykoson** $C_6H_{10}O_6 = CHO.CO.(CHOH)_3.CH_2OH$ (*S. 1050*). Durch Oxydation von d-Glykose oder d-Fructose mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosalz (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 788). — Die wässerige Lösung giebt bei gewöhnlicher Temperatur Niederschläge mit o-Phenylendiamin und mit Benzoylhydrazin, mit Anilinacetat beim Erwärmen.

2) ***l-Glykose*** $OH.CH_2.\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CHO$ (*S. 1050*). **α-Methyl-l-Glykosid** $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6.CH_3$. *B.* Entsteht neben β-Methyl-l-Glykosid beim Erhitzen von l-Glykose mit Holzgeist (mit 0,25% HCl), analog dem α-Methyl-d-Glykosid (S. 572) (E. FISCHER, *B.* 28, 1152). — Für c = ca 5 ist $[\alpha]_D$: — 156,9°.

3) ***i-Glykose*** (*S. 1050*). **α-Methyl-i-Glykosid** $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6.CH_3$. *B.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von 1 Thl. α-Methyl-d-Glykosid und 1 Thl. α-Methyl-l-Glykosid (FISCHER, *B.* 28, 1152). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163—166°.

8. * Gulose

(*S. 1050*). *Die Raumformeln der d-Gulose (Z. 25 v. u.) und der l-Gulose (Z. 22 v. u.) sind gegen einander zu vertauschen.*

8a. Hederose

$C_6H_{12}O_6$. *B.* Durch Behandlung von Hederin (Spl. zu Bd. III, S. 593) mit Schwefelsäure neben Rhamnose (S. 104) und Hederidin (HOUDAS, *C. r.* 128, 1465). — Concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 155°. Zeigt Birotation. $[\alpha]_D$ (nach dem Kochen der Lösung): + 102,66°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

9. * Inosit

$C_6H_6(OH)_6$ (*S. 1050—1052*).

1) ***i-Inosit*** (*S. 1050*). *B.* Aus dem Samen von Sinapis nigra lässt sich das Magnesiumsalz einer gepaarten Phosphorsäure abscheiden, welches beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Inosit giebt (WINTERSTEIN, *B.* 30, 2301).

10. *Fruchtzucker, d-Fructose (Lävulose) $HO.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \ \overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \ \overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO.CH_2.OH$

(*S. 1053—1055*). *V.* In Roggen, Gerste und Weizen (JESSEN-HANSEN, *C.* **1897** II, 863). Fructosegehalt tropischer Früchte vgl.: PRINSEN, GEERLIGS, *Ch. Z.* **21**, 719. — *B.* Aus Torf durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (neben anderen Zuckern) (v. FEILITZEN, TOLLENS, *B.* **30**, 2575). Aus Mannit (S. 104) bei Einwirkung von Sorboseferment (VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* **125**, 716). Durch Alkalien und Kalk können Glykose, Mannose und Fructose in einander übergeführt werden (vgl. Glykose, S. 569) (LOBRY DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* **14**, 203). — *Darst.* Der nach dem {Verfahren von DUBRUNFAUT} ausfallende Fructosekalk wird mit CO_2 unter Druck und unter Kühlung mit Eiswasser zerlegt und die Fructoselösung bei Gegenwart von etwas freier Säure im Vacuum eingedampft (Chem. Fabrik auf Act. (SCHERING), D.R.P. 76 627; *B.* **28** Ref. 46). — D^0: 1,555 (PIONCHON, *C. r.* **124**, 1523). Ueber die Multirotation vgl.: PARCUS, TOLLENS, *A.* **257**, 166. Ueber Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile Modification, sowie über Lösungswärme vgl.: BROWN, PICKERING, *Soc.* **71**, 768, 783.

Durch langes Kochen der Fructose mit Wasser unter Ausschluss jeder Spur von Alkali wird nur ein geringer Theil in Säuren verwandelt; eine Umwandlung in andere Zuckerarten ist indessen unter diesen Bedingungen nicht nachzuweisen (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* **16**, 282). d-Fructose giebt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Spur Ferrosulfat Ameisensäure, Essigsäure, sehr wenig Tartronsäure (S. 354) und Glykoson (s. u.) (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* **73**, 471; MORRELL, CROFTS, *Soc.* **75**, 789). 1 g d-Fructose reducirt je nach der Verdünnung 2,217—2,379 g CuO aus FEHLING'scher Lösung unter den Bedingungen von BROWN, MORRIS und MILLAR (*Soc.* **71**, 280) (vgl. S. 569). Mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei 0° nitrirt, liefert Fructose in geringer Menge ein öliges, wenig beständiges Product, bei 15° jedoch zwei gut charakterisirte Lävulosantrinitrate (s. u.) (WILL, LENZE, *B.* **31**, 76). Die Einwirkung von NH_3 in Methylalkohol führt zu Fructosamin $C_6H_9O_4N$ (s. u.) (L. DE BRUYN, *R.* **18**, 72). Mit salzsäurehaltigem Aceton entsteht Fructose-Diaceton $C_{12}H_{20}O_6$ (s. u.).

Die zur Berechnung des Gehaltes wässeriger Lösungen aus dem specifischen Gewichte dienenden „Divisoren" D (vgl. d-Glykose, S. 570) ändern sich nach der Gleichung $D = 3,946 - 0,00068\ (G - 1000) - 0,000\,0007\ (G - 1000)^2$ (BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* **71**, 277).

Fructosamin $C_6H_9O_4N$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lösung von krystallisirter d-Fructose (100—150 g) in etwa ½ L. methylalkoholischem Ammoniak (LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 74). Bei der Zersetzung des freien Chitosamins (S. 570) in alkoholischer oder wässeriger Lösung (L. DE BR., v. EKENSTEIN, *R.* **18**, 81). — Aus heissem Wasser weisse, dünne Blättchen, bei 210—220° sich schwärzend. $[\alpha]_D^{17}$: —75° in 0,4%iger wässeriger Lösung. $[\alpha]_D^{17}$: —80° in 1%iger wässeriger Lösung. Zeigt keine basischen Eigenschaften und ist beständiger als die Ammoniakderivate anderer Zucker. FEHLING'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt.

Tetracetat des Fructosamins $C_{14}H_{17}O_8N = C_6H_5O_4N(CH_3CO)_4$. *B.* Beim Eintragen von 2 g Fructosamin in eine siedende Lösung von 1 g trockenem Natriumacetat in 10 ccm Essigsäureanhydrid (L. DE BRUYN, *R.* **18**, 75). — Weisse, krystallinische Flocken. Schmelzp.: 174°. $[\alpha]_D$: —6,7° für eine 2,4%ige Lösung in $CHCl_3$.

Fructoseketazin $C_{12}H_{24}O_{10}N_2 = [C_6H_{12}O_5:N-]_2$. *B.* Analog dem Glykosealdazin (S. 571) (DAVIDIS, *B.* **29**, 2309). — Krystallpulver.

Fructose-Diaceton $C_{12}H_{20}O_6$. *B.* Bei 3—6-stdg. Schütteln von 1 Thl. zerriebener Fructose mit 15 Thln. Aceton (mit 0,2% HCl) (E. FISCHER, *B.* **28**, 1164). — Feine, lange, glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 119—120°. Sublimirt schon bei 100° in feinen Nadeln. Für die wässerige Lösung (c = 7,3; t = 20°) ist $[\alpha]_D$: —161,35°. Schmeckt bitter. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

β-Fructose-Diaceton $C_{12}H_{20}O_6$. *B.* Entstand einmal bei 3—6-stdg. Schütteln von 1 Thl. Fructose mit 15 Thln. Aceton (mit 0,2% HCl) (FISCHER, *B.* **28**, 1165). — Lange Prismen. Schmelzp.: 97°. Für die wässerige Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: —33,7°.

***Lävulosan** $C_6H_{10}O_5$ (*S. 1055*). Liefert bei der Nitrirung zwei isomere Trinitrate (WILL, LENZE, *B.* **31**, 79).

Lävulosantrinitrate $C_6H_7O_{11}N_3 = C_6H_7O_5(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintropfenlassen conc. Schwefelsäure in die Lösung von d-Fructose oder Lävulosan in conc. Salpetersäure bei 15° (WILL, LENZE, *B.* **31**, 77). — **α-Verbindung.** Glänzende, schnell verwitternde Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137—139°. Zersetzt sich bei 145°. Bei 50° sehr beständig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Methylalkohol, Aceton und Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: +62°

in $1^0/_0$iger methylalkoholischer Lösung. — *β*-Verbindung. Weisse, kugelige Aggregate. Schmelzp.: 48—52°. Zersetzt sich bei 135°; bei 50° nicht ganz so haltbar, wie die *α*-Verbindung. Leicht löslich, auch in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +20° in $5^0/_0$iger alkoholischer Lösung.

12. * Mannose (*S. 1055*).

1) ***d-Mannose*** (*S. 1055*) $HO.CH_2.\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}.CHO$. *V.* In den Stengeln von Amorphophallus Konjak. Als schleimiges Anhydrid (Mannan) in den Blattzellen von Amorphophallus Konjak (TONKAMOTO, *C.* **1897 I**, 933). In den Orangenschalen (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 408). — *B.* Aus Torf durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (neben anderen Zuckern) (v. FEILITZEN, TOLLENS, *B.* **30**, 2575). Durch Hydrolyse von Carubin (S. 589) (neben d-Galactose) (EFFRONT, *C. r.* **125**, 309; v. EKENSTEIN, *C. r.* **125**, 719; BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **129**, 228, 391, 614). Bei der Hydrolyse von Hefegummi (HESSENLAND, *B.* **27**, 926). Durch Alkalien und Kalk können Glykose, Mannose und Fructose in einander übergeführt werden (s. Glykose, S. 569) (LOBRY DE BRUYN, v. E., *R.* **14**, 203). Mannose entsteht auch beim Behandeln von Glykose mit Bleioxydhydrat (L. DE B., v. E., *R.* **15**, 92). Durch Oxydation von Mannit (S. 104) mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 9). Wird rein erhalten durch Zersetzen des Phenylhydrazinderivates mittels Benzaldehyd (v. E., *R.* **15**, 221). — Rhombische (MOHR, *R.* **15**, 222) Prismen (aus Alkohol von $90^0/_0$). Schmelzp.: 132°. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 248 Thle. (v. E.). 100 ccm der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 17,5° 0,4 g, 100 ccm der Lösung in Alkohol von $90^0/_0$ bei 17,5° 4,2 g. $[\alpha]_D$: +14,25° in $2^0/_0$iger wässeriger Lösung (Endwerth) (v. E.). Verbindet sich mit NH_3 in der Kälte zu $C_{12}H_{23}O_{10}N$ (s. u.). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Milchsäure und wenig Brenzcatechin (ARAKI, *H.* **19**, 460).

Quantitative Bestimmung als Phenylhydrazon: BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **129**, 339.

Verbindung $C_{12}H_{23}O_{10}N$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Mannose mit einer Lösung von NH_3 in Methylalkohol (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **15**, 81). — Krystallpulver. Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung). Für die Lösung von 1,5 g in 25 ccm Wasser ist $[\alpha]_D$: —28,3°.

α-Methylmannosid $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_5.OCH_3$. *Darst.* Man löst unter Umschütteln 50 g syrupförmige d-Mannose in 500 g trockenem, acetonfreiem, $0,25^0/_0$ Salzsäure enthaltendem Holzgeist und erhitzt die klare Lösung 40—50 Stunden lang auf 90—100° (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **29**, 2928). Racemisches Methylmannosid (S. 578) lässt sich durch fractionirte Krystallisation (im Vacuum) aus wässeriger Lösung bei Temperaturen zwischen 8° und 2° in l- und d-Methylmannosid zerlegen (F., B.). — Nadeln (aus Alkohol von $96^0/_0$). Rhombische Prismen (JORISSEN, *R.* **15**, 223; TIETZE, *C.* **1898 II**, 1081). Schmelzp.: 193—194° (corr.) (F., B.); 190—191° (T.). D^{74}: 1,473. Es halten bei 17° je 100 ccm der Lösung in Wasser 24,6 g, in absolutem Alkohol 1,5 g, in Alkohol von $90^0/_0$ 3,2 g (v. EKENSTEIN, *R.* **15**, 223). 100 g Wasser lösen bei 15° 30,7 g (F., B.). Für eine $1^0/_0$ige Lösung in Wasser ist $[\alpha]_D$: 82,5°.

Mannoseäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(S.C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (S. 572) (E. FISCHER, *B.* **27**, 678). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 132—134°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Mannoseäthylenmercaptal $C_8H_{16}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5.S_2.C_2H_4$ (bei 100°). *B.* Wie bei Glykoseäthylenmercaptal (S. 572) (LAWRENCE, *B.* **29**, 549). — Pyramiden (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154°. Für die Lösung in Wasser ist, bei c = 4,89 und t = 20°, $[\alpha]_D$: +12,88°.

Mannosepentanitrat $C_6H_7O_{16}N_5 = C_6H_7O_6(NO_2)_5$. *B.* Beim Eintragen von Mannose in conc. Salpetersäure und Eintropfen von conc. Schwefelsäure (WILL, LENZE, *B.* **31**, 76). — Durchsichtige, rhombische (TENNE) Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 81—82°. Zersetzt sich bei 124°; bei 50° sehr wenig haltbar. $[\alpha]_D^{20}$: 93,3° in $5^0/_0$iger alkoholischer Lösung.

α-Methyl-d-Mannosidtetranitrat $C_7H_{10}O_{14}N_4 = C_7H_{10}O_6(NO_2)_4$. *B.* Bei der Nitrirung von *α*-Methyl-d-Mannosid (WILL, LENZE, *B.* **31**, 80). — Asbestartige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 36°; bei 50° leidlich beständig. $[\alpha]_D^{20}$: 77° in $2,5^0/_0$iger alkoholischer Lösung.

2) ****l-Mannose*** (*S. 1055*) $OH.CH_2.\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}.CHO$.

α-Methyl-l-Mannosid $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_5.OCH_3$. *B.* Analog dem Methyl-d-Mannosid (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **29**, 2929). — Rhombische Krystalle mit schwacher Doppelbrechung (TIETZE, *C.* **1898** II, 1081). — Schmelzp.: 190—191°. Verhält sich ganz wie das d-Derivat, und dreht genau so viel nach links, wie jenes nach rechts.

3) **i-Mannose* (*S. 1055*). **Racemisches Methylmannosid** $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6.CH_3$. *Darst.* Beim Umkrystallisiren eines Gemisches aus l- und d-Methylmannosid aus Wasser, bei oberhalb 15° liegenden Temperaturen, scheidet sich racemisches Methylmannosid aus (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **29**, 2930). — Sehr dünne Blättchen ohne krystallographische Begrenzung, sicher aber von den activen Körpern krystallographisch verschieden, wie auch die starke Doppelbrechung beweist. Schmelzp.: 165—166° (TIETZE, *C.* **1898** II, 1081); 166,5—167,5° (corr.) (F., B.). D^7: 1,443.

12a. Mucose. Durch Kochen des Schleims der Respirationsorgane mit 3%iger Schwefelsäure (FR. MÜLLER, *C.* **1897** I, 1065).

16. *Sorbose $HO.CH_2.[CHOH]_3.CO.CH_2.OH$ (*S. 1056*). *B.* {Bei der Gährung von Vogelbeerensaft (Sorbus aucuparia) (PELOUZE, *A.* **83**, 47)} durch eine besondere Bacterie, die sich in einem Gemische von Essig und Rothwein züchten lässt (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 627). Durch Mycoderma vini wird Sorbit (entgegen den Angaben von MATROT, *C. r.* **125**, 876) nicht in Sorbose übergeführt (B., *C. r.* **126**, 653). — *Darst.*: vgl. BERTRAND. — Liefert mit NH_3 die sehr unbeständige Verbindung $C_6H_{13}O_5N$ (?) (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **15**, 82). Gährt nicht mit Bierhefe (E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* **27**, 2035). Liefert bei der Nitrirung ein Sorbinosantrinitrat (s. u.), neben einem öligen Product (WILL, LENZE, *B.* **31**, 79). Verhalten der Sorbose im Organismus: VOIT, *C.* **1897** II, 867.

Methylsorbosid $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6.CH_3$. *Darst.* Man erwärmt 1 Thl. Sorbose mit 10 Thln. wasserfreiem Holzgeist (mit 1% HCl) bis zur Lösung und lässt dann 15 Stunden stehen (E. FISCHER, *B.* **28**, 1159). Man entfernt die Salzsäure durch Ag_2CO_3, dampft die filtrirte Lösung bis zum Syrup ein und extrahirt diesen durch ¼-stdg. Auskochen mit 50 Thln. Essigester. — Dicke Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 120° bis 122°. Für die wässerige Lösung (c = 9,1, t = 20°) ist $[\alpha]_D$: — 88,7°. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Wird weder von Hefeinfus, noch von Emulsin gespalten.

Sorbinosantrinitrat $C_6H_7O_{11}N_3 = C_6H_7O_5(NO_2)_3$. *B.* Beim Nitriren der Sorbose (WILL, LENZE, *B.* **31**, 79). — Schmelzp.: 40—45°.

17. d-Tagatose $C_6H_{12}O_6$ (wahrscheinlich die Ketose, welche zur Galactose in derselben Beziehung steht, wie Fructose zu Glykose). *B.* Neben *ψ*-Tagatose (s. u.) und einer kleinen Menge Galtose (S. 568) beim Erhitzen (70°; 3 Stunden) einer wässerigen 20%igen Lösung von Galactose (S. 567) mit 3% (vom Gewicht des Zuckers) Kali (L. DE BRUYN, V. EKENSTEIN, *R.* **16**, 265). — Schmelzp.: 124°. Etwas löslicher als die *ψ*-Tagatose. $[\alpha]_D$ einer 1%igen wässerigen Lösung: + 1°, beim Erhitzen auf 60°: — 2,6°. Geschmack ziemlich süss. Reductionsvermögen ein wenig grösser als jenes der Galactose. Nicht gährungsfähig. Wird durch verdünnte Säuren leicht zerstört, giebt mit Resorcin und Salzsäure intensive, rothviolette Färbung, mit Phenylhydrazin das Phenylgalactosazon (Hptw. Bd. IV, S. 791).

18. *ψ*-Tagatose $C_6H_{12}O_6$ (wahrscheinlich eine Ketose). *B.* Durch Erhitzen (70°; 3 Stdn.) einer wässerigen, 20%igen Lösung von Galactose mit 3% (vom Gewicht des Zuckers) Kali neben d-Tagatose und Galtose (L. DE BRUYN, V. EKENSTEIN, *R.* **16**, 267). — Messbare Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 156°. 100 Thle. einer bei 22° gesättigten, wässerigen Lösung enthalten 55—58 Thle. *ψ*-Tagatose. $[\alpha]_D$ einer wässerigen, 2- bezw. 6%igen Lösung: + 33,4° bezw. 35° bei 17°. Geschmack ziemlich süss. Reductionsvermögen gleich jenem der d-Tagatose und etwas grösser als jenes der Galactose. Wird durch Kali theilweise in Galactose zurückverwandelt. Gährt sehr langsam mit Hefe. Wird durch verdünnte Säuren leicht zerstört, giebt mit Resorcin und Salzsäure Violettfärbung, mit Phenylhydrazin *ψ*-Tagatosazon.

19. d-Talose. *B.* Durch Reduction des Talonsäurelactons (Hptw. Bd. I, S. 829) (E. FISCHER, *B.* **24**, 3623). Neben Galtose (S. 568) beim Erhitzen der Galactose (S. 567) (20%ige Lösung) mit Bleihydroxyd (10% vom Gewicht des Zuckers) (L. DE BRUYN, V. EKENSTEIN, *R.* **16**, 272). — Nur als Syrup erhalten.

C. *Zuckerarten mit 7, 8 und 9 Atomen Kohlenstoff (*S. 1057—1058*).

2. *Zuckerarten $C_7H_{14}O_7$ (*S. 1057—1058*).

1) **α-Glykoheptose* $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CHO$ (*S. 1057*).

Methylglykoheptosid $C_8H_{16}O_7 = C_7H_{13}O_7.CH_3$. *Darst.* Man löst 1 Thl. Glykoheptose in 12 Thln. Holzgeist (mit 0,8% HCl) durch $1^1/_2$-stdg. Kochen und erhitzt die Lösung 40 Stunden lang im Rohr auf 100° (E. Fischer, *B.* **28**, 1156). Die mit Ag_2CO_3 und wenig Holzgeist behandelte Lösung wird zum dicken Syrup eingedampft, dieser mit $^1/_2$ Vol. absolutem Alkohol verdünnt und einige Tage stehen gelassen. — Kleine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 168—170°. Löslich in ca. 20 Thln. heissem, absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Bei c = 10 und t = 20° ist $[\alpha]_D$: 74,6°.

Glykoheptoseäthylmercaptal $C_{11}H_{24}O_6S_2 = C_7H_{14}O_6(S.C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (S 572) (Fischer, *B.* **27**, 678). — Schmelzp.: 152—154°.

Glykoheptosehexanitrat $C_7H_8O_{19}N_6 = C_7H_8O_7(NO_2)_6$. *B.* Beim Nitriren von α-Glykoheptose (Will, Lenze, *B.* **31**, 79). — Durchsichtige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 100°. $[\alpha]_D^{20}$: 104,8° in 3,4%iger alkoholischer Lösung.

6) *α-Galaheptose.* *Darst.* Bei der Reduction von 50 g α-Galaheptonsäurelacton (S. 435), gelöst in 450 g eiskaltem Wasser, mit 500 g Natriumamalgam (von $2^1/_2$%) (E. Fischer, *A.* **288**, 144). Man engt die nach 1 Stunde mit H_2SO_4 neutralisirte Lösung ein und giesst sie allmählich in 15 Thle. heissen Alkohol. Zur Reinigung wird das Phenylhydrazon dargestellt und durch Kochen mit Benzaldehyd und Wasser zersetzt. — Syrup. Aeusserst leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol. Schmeckt süss. Wird von Hefe nicht angegriffen. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht α-Galaheptit (S. 107).

7) *β-Galaheptose.* *B.* Bei der Reduction von β-Galaheptonsäurelacton (S. 435) mit Natriumamalgam (E. Fischer, *A.* **288**, 154). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 190—194°, rasch erhitzt, unter Zersetzung. Für die wässerige Lösung ist, bei c = 9,201 und t = 20°, $[\alpha]_D$: — 54,4°. Schmeckt süss.

4. *Zuckerarten $C_8H_{16}O_8$ (*S. 1058*).

3) *Galaoktose* $C_8H_{16}O_8 + H_2O$. *B.* Bei der Reduction von Galaoktonsäurelacton (S. 447) mit Natriumamalgam (E. Fischer, *A.* **288**, 150). — Blättchen (aus warmem Alkohol von 80%). Schmelzp.: 109—111° (corr.). Linksdrehend. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Galaoktit (S. 107).

D. *Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ (*S. 1059—1070*).

Beziehungen zwischen Configuration und Enzymwirkung bei den Polysacchariden vgl. E. Fischer, *H.* **26**, 70. Verhalten im Organismus: Voit, *C.* **1897** II, 867.

S. 1059, Z. 6 v. o. statt: „$C_6H_{12}O_{11}$“ lies: „$C_{12}H_{22}O_{11}$“.

S. 1059, Z. 6—7 v. o. statt: „beim Milchzucker und Traubenzucker“ lies: „für Maltose und Isomaltose einerseits und Traubenzucker andererseits“.

3. *Lupeose (β-Galactan) (*S. 1059*). *V.* In den Samen von Lupinus angustifolius (Merlis, *L. V. St.* **48**, 432).

4. *Maltose (*S. 1059*). *B.* Die {Bildung aus Stärke durch Einwirkung von Säuren} ist nach Lintner (*Ch. Z.* **21**, 753) nicht als sicher festgestellt zu betrachten. Durch Einwirkung des Enzyms „Maltase“ (aus Hefe) auf die Lösung von d-Glykose (Hill, *Soc.* **73**, 634). Die Spaltung durch „Maltase“ in d-Glykose ist daher durch die umgekehrte Reaction der Bildung von Maltose aus d-Glykose unter der Einwirkung des Enzyms begrenzt. — Amorph oder feine Nadeln. Im exsiccatortrockenen Zustande besitzt die Maltose die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Dieses Hydrat verliert unter 0,01 mm Druck bei 95° genau 5% Wasser (Ost, *Ch. Z.* **21**, 613). Nach Lobry de Bruyn, Leent (*R.* **13**, 220) wird die Maltose bei 135° oder durch Kochen mit absolutem Alkohol krystallwasserfrei. Specifisches Gewicht wässeriger Maltoselösungen: Brown, Morris, Millar, *Soc.* **71**, 77.

$\alpha]_D^{20}$ (berechnet aus der an Lösungen des exsiccatortrockenen Hydrates beobachteten Drehung auf wasserfreie Maltose): 137,04° (O., *Ch. Z.* **21**, 613; vgl. auch Br., M., M., *Soc.* **71**, 113). Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile Modification, Lösungswärme: Brown, Pickering, *Soc.* **71**, 768, 783.

Quantitative Bestimmung mit Fehling'scher Lösung: Elion, *R.* **15**, 119; Tarulli, Cubeddu, *G.* **26** II, 500; O'Sullivan, *C.* **1897** I, 1060; Brown, Morris, Millar, *Soc.* **71**, 94, 99. Reductionsvermögen: 1 g = 1,079 g Kupfer (Baker, *Soc.* **71**, 512).

Maltose absorbirt direct 1 Mol.-Gew. NH_3 (s. u.). Geschwindigkeit der Hydrolyse: Sigmond, *Ph. Ch.* **27**, 385. Zerfällt bei der Einwirkung von Alkalien in Glykose und ein Anhydrid der Glykose (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* **18**, 147). Maltose geht durch Invertin in Glykose über (E. Fischer, *B.* **27**, 2988). Spaltung durch verschiedene Hefenenzyme: Kalanthar, *H.* **26**, 94.

Ammoniak-Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.NH_3$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Maltose mit absolutem Alkohol, der mit NH_3 gesättigt ist (Lobry de Bruyn, Leent, *R.* **14**, 138). — Nadeln. Schmelzp.: 165° unter Zersetzung. Verliert im Exsiccator kein NH_3.

Maltoseoktonitrat $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$. *B.* Durch Nitrirung der Maltose (Will, Lenze, *B.* **31**, 84). — Glänzende Nadeln oder derbe Krystalle aus Methylalkohol (+ Aceton). Schmelzp.: 163—164° unter Zersetzung; bei 50° ziemlich gut haltbar. $[\alpha]_D^{20}$: 128,6° in 3,5%iger Eisessiglösung. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme anscheinend stärker als Rohrzuckernitrat.

***Oktacetylmaltose** $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}O_{11}(CO.CH_3)_8$ (*S. 1061*). Schmelzp.: 156° bis 157° unter Zersetzung (Herzfeld, *B.* **28**, 440). Für eine 2%ige Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D$: 76,54° und in $CHCl_3$: 61,01° (H., *B.* **28**, 441; Ling, Baker, *B.* **28**, 1021).

5. *Isomaltose (Gallisin) (*S. 1061*). *V.* In kleiner Menge in normalem Menschenharn (Lemaire, *H.* **21**, 450). — *B.* Zur Reinigung der rohen Isomaltose aus Traubenzucker wird dieselbe 70 Stunden lang mit Bierhefe digerirt, dann wird die filtrirte Lösung auf ⅕ ihres Volumens eingedampft und durch Pergamentpapier dialysirt (E. Fischer, *B.* **28**, 3027). Das Isomaltosazon reinigt man durch Krystallisation aus warmem Essigäther. — Gährt nicht mit Hefe und wird durch Hefenenzyme nicht gespalten.

Isomaltose (?) aus Stärke $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (?). *Darst.* Man behandelt die zum Syrup eingedampfte Lösung der Einwirkungsproducte von Diastase auf Stärke wiederholt mit 5—10 Thln. heissem, 85—90%igem Alkohol. Die Ausscheidungen mit dem Drehungsvermögen von ca. 140° löst man in heissem Holzgeist und fällt die holzgeistige Lösung fractionirt durch absoluten Alkohol. Die Fällungen mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D$: 140° werden in das Phenylhydrazinderivat übergeführt (Lintner, Düll, *B.* **26**, 2545). Bei 1-stdg. Erhitzen von 120 g Stärke mit 400 ccm Wasser und 20 ccm Oxalsäurelösung von 5% unter 1,5 Atm. Druck (L., D., *B.* **28**, 1530). — Syrup. $[\alpha]_D$: 140°. Aeusserst löslich in Wasser, sehr leicht in Holzgeist und in Alkohol von 80%, unlöslich in Alkohol von 95%. Reducirt Fehling'sche Lösung. Schmeckt sehr süss. Gährt mit Bierhefe schwerer als Maltose. Wird durch Diastase in Maltose übergeführt. — Nach Ling, Baker (*Soc.* **67**, 707; **71**, 519) und Brown, Morris (*Soc.* **67**, 709) ist Isomaltose ein Gemisch (vgl. auch Pottevin, *C.* **1899** II, 1023). Vgl. dagegen Lintner, *Ch. Z.* **21**, 753.

Diphenylosazon der Isomaltose aus Stärke $C_{24}H_{32}O_9N_4 = C_{12}H_{20}O_9(N_2H.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 150—153° (Lintner, Düll, *B.* **26**, 2538).

6. *Melibiose (*S. 1061*). *Darst.* Aus Raffinose (S. 583) durch Vergähren mittels einer Reincultur von Oberhefe (Bau, *C.* **1899** II, 526). — Monokline Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Aethylalkohol. Wird bei 80° schon merklich zersetzt. $[\alpha]_D^{20}$: + 129,38°. Bei der Einwirkung von Kali oder Bleihydroxyd entsteht Galactose (S. 567) (Lobry de Bruyn, v. Ekenstein, *R.* **18**, 148). Vergährbar durch Unterhefe, unvergährbar durch Oberhefe (Saccharomyces cerevisiae: OF, OS), Saccharomyces apiculatus, Saccharomyces Lagos van Laer, Schizosaccharomyces Pombe Lindner. Wird invertirt durch Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, nicht invertirt von Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure (Bau, *Ch. Z.* **21**, 186). Durch Invertin wird Melibiose nicht gespalten (E. Fischer, Lindner, *B.* **28**, 3035). Spaltung durch verschiedene Hefenenzyme: Kalanthar, *H.* **26**, 94.

7. *Milchzucker (Lactose) (*S. 1061*) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O =$

$OH.CH_2.CH(OH).\overline{CH.CH(OH).CH(OH).CH}.O.C_5H_6(OH)_4.CHO + H_2O$ (Brücke über O) (E. Fischer, *B.* **26**, 2405). *V.* {Im Harne der Wöchnerinnen} normal (Lemaire, *H.* **21**, 459), sowie {bei Glykosurie}. Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile

Modification, Lösungswärme: Brown, Pickering, *Soc.* **71**, 768, 780. Absorbirt direct 1 Mol.-Gew. NH_3 (s. u.). Nitrirt man Milchzucker mittels conc. Salpetersäure (D: 1,52) + conc. Schwefelsäure, so wird ein Oktonitrat erhalten; nimmt man schwächere Salpetersäure (D: 1,4), so scheint ein Hexanitrat zu entstehen (Will, Lenze, *B.* **31**, 82). Milchzucker zerfällt bei der Einwirkung von Alkalien in Galactose (S. 567) und ein Anhydrid der Glykose (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* **18**, 147). Inversion durch Citronensäure: Weinland, *Z. B.* **38**, 614. Invertin wirkt auf Milchzucker nicht ein, Emulsin bewirkt aber leicht eine Spaltung in Glykose und Galactose (Fischer, *B.* **27**, 2988). Spaltung durch verschiedene Hefenenzyme: Kalanthar, *H.* **26**, 94. Inversion durch Pankreas vom Hunde: Weinland, *Z. B.* **38**, 607. Verhalten im Darm verschiedener Thiere: Weinland, *Z. B.* **38**, 16.

Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung: Tarulli, Cubedda, *G.* **26** II, 498. Bestimmung in der Milch auf optischem Wege. Verbesserungen des *Wiley'schen Verfahrens (*S. 1063*): Richmond, Boseley, *C.* **1897** I, 1075.

Modificationen der Lactose: β-Lactose $C_{11}H_{22}O_{11} + {}^1/_2H_2O$. *B.* Durch Verdunsten einer Milchzuckerlösung bei 85° (Tanret, *Bl.* [3] **15**, 354). — $[\alpha]_D$: 56°. Löslich in 39 Thln. kaltem Alkohol (von 60°). Geht, in Wasser gelöst, in α-Lactose über.

γ-Lactose $C_{11}H_{22}O_{11}$. *B.* Beim Einkochen einer wässerigen Milchzuckerlösung bis zur Siedetemperatur von 108°. Man fällt mit kochendem Alkohol von 80°, löst den Niederschlag (1 Thl.) in 3 Thln. kaltem Wasser und fällt durch 7 Thle. Alkohol von 98° wesentlich γ-Lactose. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird wiederholt. — $[\alpha]_D$: 34,5°. Geht, in Wasser gelöst, in β-Lactose über. Bei Gegenwart von wenig Kali ist diese Umwandlung momentan, Alkohol verzögert dieselbe.

Ammoniak-Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.NH_3$. *Darst.* Man lässt 20 g gepulverten und entwässerten Milchzucker mit 100 ccm Holzgeist, bei 17° mit NH_3 gesättigt, stehen (Lobry de Bruyn, Leent, *R.* **14**, 134). — Nädelchen. Verliert an der Luft NH_3.

***Milchzuckertrinitrat** $C_{12}H_{19}O_{17}N_3$ (*S. 1063*) von Gélis konnte nicht erhalten werden (Will, Lenze, *B.* **31**, 84).

***Milchzuckerpentanitrat** $C_{12}H_{17}O_{21}N_5$ (*S. 1064*) von Gélis ist wahrscheinlich identisch mit Oktonitrat (s. u.) von Will, Lenze, *B.* **31**, 83.

Milchzuckerhexanitrat $C_{12}H_{16}O_{23}N_6 = C_{12}H_{16}O_{11}(NO_2)_6$. *B.* Neben dem Oktonitrat bei der Einwirkung von 10 Thln. Salpetersäure (D: 1,4) und 20 Thln. conc. Schwefelsäure auf Milchzucker (Will, Lenze, *B.* **31**, 84). — Schmelzp.: 70°. Zersetzung bei etwa 81°. Löslich in 75%igem Alkohol.

Milchzuckeroktonitrat $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$. *Darst.* Man nitrirt 1 Thl. getrockneten Milchzucker mit 5 Thln. conc. Salpetersäure (D: 1,5) und dem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure (Will, Lenze, *B.* **31**, 82). — Monokline (Tenne) Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146° (zersetzt sich, sehr langsam erhitzt, bei 135°); bei 50° verändert sich die Verbindung allmählich unter Bildung von Oxalsäure. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol, leicht in Methylalkohol, Aceton und Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: 14,2° in 2,8%iger methylalkoholischer Lösung.

8. *Rohrzucker (Saccharose) (*S. 1064*) $C_{12}H_{22}O_{11}$ =

```
                                        CH2.OH
                                        |
OH.CH2.CH(OH).CH.[CH(OH)]2.CH.O.C.[CH(OH)]2.CH.CH2.OH
              └──────O──────┘   └──────O──────┘
```

(E. Fischer, *B.* **26**, 2405). *V.* In Blättern, Stengeln u. s. w. verschiedener Pflanzen (Schulze, Frankfurt, *B.* **27**, 62; *H.* **20**, 543; Sch., *H.* **27**, 268). Grössere Mengen finden sich in Weizenkeimen und im Blüthenstaube von Carylus Avellana und Pinus silvestris (Sch., Fr.). In Roggen und Gerste (Jessen-Hansen, *C.* **1897** II, 863). Rohrzuckergehalt tropischer Früchte siehe Prinsen, Geerligs, *Ch. Z.* **21**, 719. — $[\alpha]_D^{20}$ (für wässerige Lösungen, welche in 100 ccm ca. 16 g Zucker enthalten): 66,54° (Mascard, Bénard, *A. ch.* [7] **17**, 125. Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: Wiley, *Am. Soc.* **21**, 568. Absorptionsspectrum der Saccharose in Lösung: Spring, *R.* **16**, 1. Lösungswärme: Brown, Pickering, *Soc.* **71**, 783. Bezeichnet 100 X den Procentgehalt einer wässerigen Lösung, so ist nach Wohl (*B.* **30**, 455) das spec. Gewicht = $\frac{1 - 0{,}36965\,X}{(1 - 0{,}36965\,X)^2 - 0{,}00303\,X\,(1 - X)}$. Tabelle der Löslichkeit von Zucker in wässerigem Alkohol: Schreefeld, *Fr.* **36**, 197.

Rohrzucker, der durch Erhitzen mit etwas reinem Wasser auf 176° amorph gemacht ist, bleibt einige Monate amorph; wird dagegen beim Erhitzen mit etwas Wasser auch etwas CaO, Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ zugesetzt, so wird der amorphe Rohrzucker in 8—12 Tagen vollständig krystallinisch (Wiechmann, *C.* **1897** I, 230). Ueber die Gesetze der

Inversion des Rohzuckers vgl. die Zusammenstellung in v. LIPPMANN's Chemie der Zuckerarten (Braunschweig 1895), S. 725 ff. Inversion des Rohrzuckers durch Wasser allein: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 156; vgl. auch RAYMAN, SULC, *C.* **1898** I, 608. Inversion durch Salze: KAHLENBERG, DAVIS, FOWLER, *Am. Soc.* **21**, 1. Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit von der Zuckerconcentration: COHEN, *Ph. Ch.* **23**, 442. Die Inversion erfolgt durch d-Camphersäure ebenso rasch wie durch l-Camphersäure (E. FISCHER, *H.* **26**, 83 Anm.). Umwandlungswärme bei der Inversion durch Invertase (11,21 Cal. für 1 g): BROWN, PICKERING, *Soc* **71**, 792. Spaltung des Rohrzuckers durch verschiedene Hefenenzyme: KALANTHAR, *H.* **26**, 90. Rohrzucker giebt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Spur Ferrosulfat Ameisensäure, Essigsäure, wenig Tartronsäure (S. 354) und wenig Furfurol bildende Stoffe (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* **73**, 471). Bei der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Oktonitrat (Knallzucker) (WILL, LENZE, *B.* **31**, 81). Zuckerkalk zersetzt sich beim Stehen, wobei intermediär Acetondicarbonsäure (S. 374) gebildet wird (v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3057). Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Rohrzucker entsteht neben nicht krystallisirenden Verbindungen Glykosepentaacetat (S. 573) (SKRAUP, *B.* **32**, 2413).

Nachweis und Bestimmung neben Milchzucker: DOWZARD, *Soc.* **75**, 371.

Verbindungen des Rohrzuckers. Bleisaccharat. Anwendung zur Abscheidung des Zuckers aus Melasse: WOHL, D.R.P. 85024, 92919, 92920, 92921; *B.* **29** Ref., 375; *C.* **1897** II, 926.

Rohrzuckeroktonitrat $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$. *B.* Durch Nitrirung von Rohrzucker (WILL, LENZE, *B.* **31**, 81). — Baumartig an einander gereihte, amorphe Kügelchen aus Alkohol von 0°. Schmelzp.: 28—29°. Zersetzung: bei 135°. Bei 50° sehr wenig haltbar. $[\alpha]_D^{20}$: 52,2° in 3,4%iger alkoholischer Lösung.

***Oktacetat** $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (*S. 1070*). {*Darst.* Durch Erwärmen von Rohrzucker mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* **13**, 267;} TANRET, *Bl.* [3] **13**, 263).

9. *Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ (*S. 1070*). Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure langsam, aber ausschliesslich in Glykose über (WINTERSTEIN, *H.* **19**, 70). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Verhalten gegen verschiedene Hefesorten: BAU, *C.* **1899** II, 130. Spaltung durch verschiedene Hefenenzyme: KALANTHAR, *H.* **26**, 95.

Trehaloseoktonitrat $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$. *B.* Durch Nitrirung der Trehalose (WILL, LENZE, *B.* **31**, 85). — Perlmutterglänzende, durchsichtige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Zersetzt sich bei 136°. $[\alpha]_D^{15}$: 173,8° in 4%iger Eiesssiglösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen.

E. *Einzelne Zuckerarten (*S. 1070—1072*).

(Vor 1.) Digitoxose $C_6H_{12}O_4$ (KILIANI, *B.* **31**, 2454). *B.* Durch Spaltung von Digitoxin (Hptw. Bd. III, S. 582 u. Spl. dazu) mit alkoholischer Salzsäure (KILIANI, *Ar.* **233**, 319; **234**, 486). — Grosse Krystalle (aus Methylalkohol + Aether). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Wasser und Aceton. $[\alpha]_D$: +46° in wässeriger Lösung bei p = 1,0906. Giebt mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure eine tief indigoblaue Färbung (K., *Ar.*, **234**, 276). Bei der Einwirkung von Brom entsteht in geringer Menge eine Säure, deren Ca-Salz aus wässerig-alkoholischer Lösung durch viel Aceton fällbar ist. Beim Kochen mit Ag_2O in wässeriger Lösung bildet sich Essigsäure (KILIANI, *B.* **32**, 2196).

Oxim der Digitoxose $C_6H_{13}O_4N$. *B.* Durch NH_4OCl und Sodalösung aus Digitoxose (KILIANI, *B.* **31**, 2455). — Kurze, seideglänzende, concentrisch geordnete Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine gelbe, gummiartige Masse.

1. *Fucose $C_6H_{12}O_5$ (*S. 1070*). *B.* Bei der Hydrolyse des Traganths [neben Xylose (S. 565) oder Arabinose (S. 564)] (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* **33**, 138). — $[\alpha]_D$: ca. −74,5°.

2. *Gentianose $C_{36}H_{66}O_{31}$ (?) (*S. 1071*). *V.* In den Wurzeln von Gentiana lutea. Durch Extraction der frischen Wurzeln mit siedendem 95%igem Alkohol (BOURQUELOT, NARDIN, *C. r.* **126**, 280). — Schmelzp.: 207—209°. $[\alpha]_D$: +31,25°. Reducirt alkalische Kupferlösung nicht, wird aber linksdrehend und reducirt stark nach der Behandlung mit Schwefelsäure. Gentianose wird durch ein lösliches Ferment aus Gentiana acaulis, durch Invertin und durch ein lösliches Ferment der Culturflüssigkeit von Aspergillus niger hydrolysirt, dagegen nicht durch Diastase und Emulsin (BOURQUELOT, *C. r.* **126**, 1045).

4. *Melezitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ (*S. 1071*). *V.* Neben Glykose im Honigseim (Ueberzug) der Lindenblätter (MAQUENNE, *Bl.* [3] **9**, 723). Die Manna der Alhagi Camellorum enthält nicht Melezitose, sondern Saccharose (ORLOW, *Ж.* **29**, 614). — D^0: 1,5565 (PIONCHON, *C. r.* **124**, 1523). Spaltung durch verschiedene Hefenenzyme: KALANTHAR, *H.* **26**, 96.

5. *Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (*S. 1071*) *V.* In Weizenkeimen (E. SCHULZE, FRANKFURT, *B.* **27**, 64; *H.* **20**, 535). Isolirung aus Zuckerrüben: STONE, BAIRD, *C.* **1897** I, 893. — D^0: 1,465 (PIONCHON, *C. r.* **124**, 1523). Spaltung durch verschiedene Hefenenzyme: KALANTHAR, *H.* **26**, 90. Hydrolyse zu d-Fructose (S. 576) und Melibiose (S. 580) wird durch Schizosaccharomyces Pombe LINDNER und Saccharomyces Lagos VAN LAAR bewirkt; ohne Wirkung ist Saccharomyces apiculatus (BAU, *Ch. Z.* **21**, 188). Raffinose wird durch die Diastase des Aspergillus niger zunächst zu Melibiose, letztere dann zu d-Glykose (S. 569) und Galactose (S. 567) invertirt (GILLOT, *C.* **1899** II, 129). Raffinose ist durch Unterhefe vollständig, durch Oberhefe nur theilweise vergährbar (BAU, *Ch. Z.* **18**, 1796). Verhalten im Organismus: VOIT, *C.* **1897** II, 868.

Raffinosenitrat $C_{18}H_{21}O_{38}N_{11} = C_{18}H_{21}O_{16}(NO_2)_{11}$. *B.* Durch Nitrirung von wasserfreier oder krystallwasserhaltiger Raffinose (WILL, LENZE, *B.* **31**, 85). — Fadenförmig aneinander gereihte Kügelchen aus Alkohol. Schmilzt zwischen 55—65°. Zersetzt sich bei 136°; bei 50° wenig haltbar. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. $[\alpha]_D^{20}$: 94,9° in 3,6%iger alkoholischer Lösung.

6a. Rhamninose $C_{18}H_{32}O_{14}$. *B.* Durch Einwirkung des Ferments „Rhamninase" auf Xanthorhamnin (Hptw. Bd. III, S. 615 u. Spl. dazu) (C. u. G. TANRET, *C. r.* **129**, 726; *Bl.* [3] **21**, 1067). — Schmelzp.: 135—140° unter Zersetzung. $[\alpha]_D$: —41°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in 35 Thln. Eisessig, unlöslich in Aceton und in Essigäther. Vergährt durch Bierhefe nicht. Wird bei Einwirkung von verdünnten Säuren in 2 Mol. Rhamnose (S. 104) und 1 Mol. Galactose gespalten.

Oktacetat $C_{34}H_{48}O_{22} = C_{18}H_{24}O_6(C_2H_3O_2)_8$. Schmelzp.: 95°. Linksdrehend (T.).

Rhamninit $C_{18}H_{34}O_{14}$. *B.* Beim Reduciren von Rhamninose mit 4%igem Natriumamalgam (TANRET). — Reducirt nicht. Linksdrehend. Giebt bei Spaltung mit verdünnten Säuren Dulcit und Rhamnose (S. 104). — $C_{18}H_{34}O_{14}.2BaO$. — $C_{18}H_{34}O_{14}.4PbO$.

Rhamninotrionsäure $C_{18}H_{32}O_{15}$. *B.* Bei Oxydation von Rhamninose mit Brom (TANRET). — Als Gemenge der Säure mit dem Lacton erhalten. Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Säure in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galactonsäure (S. 424). $Ba(C_{18}H_{31}O_{15})_2$. — $Ca(C_{18}H_{31}O_{15})_2$.

6b. Secalose s. S. 592.

8. Zucker $C_{13}H_{24}O_{10}$ **aus Strophantin.** *B.* Durch Erhitzen des Strophantins (Spl. zu Bd. III, S. 649) mit Säuren, neben anderen Zuckern und Strophantidin (FEIST, *B.* **31**, 536). — Weisse, mikrokrystallinische Substanz. Schmelzp.: 207°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Methylalkohol; fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach längerem Kochen. Vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin. Gährt nicht direct mit Hefe. $[\alpha]_D$: +8,24° in 5,76%iger Lösung. Liefert bei der Oxydation Oxalsäure, jedoch weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Bei der Destillation mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° bildet sich weder Furfurol noch Formaldehyd; der Destillationsrückstand reducirt jedoch nun die FEHLING'sche Lösung leicht. Bei der Benzoylirung nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht ein Gemisch eines Dibenzoates vom Schmelzp.: 136° und einer Verbindung $C_{20}H_{22}O_8$ vom Schmelzp.: 68°.

9. Zucker $C_{18}H_{32}O_{16}$ **aus Stärke.** *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung der Diastase auf Stärke (LING, BAKER, *Soc.* **67**, 708). — Phenylhydrazinderivat $C_{18}H_{30}O_{14}(N_2H.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 151°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

F. *Complexere Kohlehydrate (*S. 1072—1100*).

Ueber die *Jodreactionen* der Kohlehydrate vgl. ZANDER, PFLÜGER's Archiv **66**, 545.

I. *Cellulose (*S. 1073—1080*). *Literatur:* CROSS u. BEVAN, Cellulose, an outline of the chemistry of the structural elements of plants (London 1895). *Molekularformel:* $C_{72}H_{120}O_{60}$?

(BUMCKE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2493). *V.* Gehalt des Torfes an Cellulose vgl.: v. FEILITZEN, TOLLENS, *B.* **30**, 2574. Vorkommen im Thierreich: Im häutigen Sack von Ascidia mammillaris (SCHMIDT, *A.* **54**, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKER, *J. pr.* **37**, 439; BERTHELOT, *A. ch.* [3] **56**, 149; AMBRONN, *J. Th.* **20**, 318; SCHÄFER, *A.* **160**, 323; WINTERSTEIN, *H.* **18**, 43). Nach VIRCHOW (*J.* **1853**, 592) findet sich im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger" Körper. Nach LUCA ist in der Haut der Seidenraupen (*J.* **1861**, 721) und der Schlangen (*J.* **1863**, 651) Cellulose enthalten, welche aber, schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose übergeht. — *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf Hydralcellulose (S. 585) (neben Acidcellulose) (B., W., *B.* **32**, 2493). — Krystallisirte Cellulose: GILSON, *Bl.* [3] **11**, 590.

CROSS, BEVAN, BEADLE (*B.* **26**, 2521; *Soc.* **67**, 438) unterscheiden drei Arten von Cellulose. Sie unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Chlor, gegen CS_2 + Natronlauge und bezüglich der Bildung von Furfurol; auch wird mit HJ mehr oder weniger CH_3J gebildet.

a) Baumwoll-Cellulose nimmt kein Chlor auf, liefert kein Furfurol (s. u.) und wird aus der Lösung in Natronlauge + CS_2 (s. u.) unverändert gefällt.

b) Jute-Cellulose. Wird von Chlor etwas angegriffen. Liefert 3—5% Furfurol und wird durch Natron + CS_2 theilweise zerlegt.

c) Stroh-Cellulose $C_5H_8O_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$. Nimmt viel Chlor auf. Liefert 12—15% Furfurol. Wird von Natron + CS_2 erheblich zerlegt. Giebt mit Anilinsalzen eine rothe Reaction.

Verhalten gegen CS_2 + Natronlauge. Man übergiesst 1 Mol.-Gew. Cellulose $C_6H_{10}O_5$ mit 8 Mol.-Gew. Natronlauge von 15%, presst nach einiger Zeit ab und lässt das Product 3—5 Stunden mit 4 Mol.-Gew. CS_2 stehen. Auf Zusatz von Wasser (60—80 Mol.-Gew.) löst sich ein Natriumsalz auf, das durch Alkohol oder NaCl ausgefällt werden kann. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Cellulose.

Zur Furfurolabspaltung übergiesst man die Cellulose mit einem Gemisch aus 52 ccm conc. Schwefelsäure, 23 ccm wässeriger Salzsäure und 25 ccm H_2O, verdünnt nach einiger Zeit und destillirt dann.

Die aus der Lösung in SCHWEIZER's Reagens durch Säuren gefällte Substanz ist nicht Cellulose, sondern Acidcellulose (S. 586) (BUMCKE, WOLFFENSTEIN).

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf Cellulose in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677. Ueber Inversion von Cellulose mit Rücksicht auf etwaige Benutzung des Processes zur Spiritusgewinnung vgl.: SIMONSEN, *Z. Ang.* **1898**, 196, 219. Cellulose wird von starker Natronlauge in Acidcellulose $C_{36}H_{62}O_{31}$ (S. 586) übergeführt (B., W.). Bei 15 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Cellulose mit 6 Thln. Schwefelsäure (von 1%) auf 3 Atm. entstehen ein amorphes Gummi $C_6H_{10}O_5$ und eine gegen verdünnte Salzsäure resistente Cellulose (CROSS, BEVAN, SMITH, *B.* **29**, 1459). Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose entsteht Hydralcellulose $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (S. 585) (B., W.). Bei der Oxydation von Cellulose entstehen je nach den Bedingungen Oxycellulosen (S. 585) von verschiedener Zusammensetzung; bei der Anwendung von Salpetersäure lassen sich ausserdem Zuckersäure (S. 436) und sauerstoffreiche Säuren mit 4 oder 5 Atomen C nachweisen (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2590). Verhalten der Cellulose gegen Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure: SKRAUP, *B.* **32**, 2413; vgl. FRANCHIMONT, *R.* **18**, 472. Cellulose wird bei der Gährung des frischen Grases nicht angegriffen (EMMERLING, *B.* **30**, 1869).

Zum mikrochemischen Nachweis empfiehlt ZANDER (PFLÜGER's Archiv, **66**, 557) statt des RADLKOFER'schen Reagens das folgende Verfahren: Man färbt das Präparat mit Jodjodkalium-Lösung braun, saugt das überflüssige Jod unter Hinzufügen eines Tropfens Wassers fort und lässt dann einen Tropfen conc. Chlorzinklösung zufliessen, worauf nun Umschlag in reines Blau eintritt. — Quantitative Trennung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin: HOFFMEISTER, *L. V. St.* **50**, 347.

Salpetersaure Cellulose, Schiessbaumwolle, Pyroxylin (*S. 1075*). Das säurereichste, durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure zu erhaltende Product entspricht nach LUNGE und WEINTRAUB (*Z. Ang.* **1899**, 441) der Zusammensetzung $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$ (in Uebereinstimmung mit VIEILLE). Einfluss des Mengenverhältnisses von Schwefelsäure zu Salpetersäure, der Temperatur u. s. w. auf den Nitrirungsvorgang: LUNGE, WEINTRAUB, *Z. Ang.* **1899**, 466. Nitrirt man Cellulose, Hydral- oder Acid-Cellulose (S. 585—586) unter gleichen Bedingungen, so gelangt man zu Producten, welche in Bezug auf Explosionspunkt, Drehungsvermögen und ebullioskopisches Verhalten übereinstimmendes Verhalten zeigen (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2502); die sogenannten „Nitrocellulosen" leiten sich demnach nach BUMCKE und WOLFFENSTEIN nicht von der Cellulose selbst, sondern von ihren Hydrolysirungsproducten ab und sind als „Nitrohydrocellulosen" zu bezeichnen. — Die Salpeter-

säureester der Cellulose liefern beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium schwarze Farbstoffe (VIDAL, D.R.P. 103 302; *C.* **1899** II, 549).

*Cellulosepentanitrat $C_{12}H_{15}O_{20}N_5 = C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$ (*S. 1075*). Durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure hergestellte Pentanitrocellulose ist in Aetheralkohol unlöslich. Doch gelingt es durch Methoden, bei denen die Nitrocellulose bezw. die Cellulose in Lösung gebracht werden, Präparate von dem Stickstoffgehalt der Pentanitrocellulose zu gewinnen, welche in Aetheralkohol und sogar in reinem Alkohol löslich sind; sie leiten sich vermuthlich von einfacheren Cellulosen ab (LUNGE, WEINTRAUB, *Z. Ang.* **1899**, 445).

*Cellulosehexanitrat $C_{12}H_{14}O_{22}N_6 = C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$ (*S. 1075*). Ist nach LUNGE und WEINTRAUB (*Z. Ang.* **1899**, 444) durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure nicht zu erhalten. Dagegen entsteht ein Product von dieser Zusammensetzung durch Nitrirung von Cellulose unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel (vgl. HOITSEMA, *Z. Ang.* **1898**, 174).

Celluloseschwefelsäure $C_6H_{10}O_{11}S_2$ (vgl. auch: {BLONDEAU, *Berz. Jahresb.* **25**, 582; MARCHAND, *Berz. Jahresb.* **26**, 615; FEHLING, *A.* **53**, 135; FLECHSIG, *H.* **7**, 528; HÖNIG, SCHUBERT, *M.* **6**, 711; **7**, 458)} (*S. 1077*). *B.* Durch Auflösen von gereinigter Baumwolle in reiner conc. Schwefelsäure bei höchstens 15° (STERN, *Soc.* **67**, 77). Man lässt 4 Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Baryt. Man reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol. — $Ba.C_6H_8O_{11}S_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäure von 2% zunächst in Schwefelsäure und die Säure $C_6H_{10}O_8S$, dann in Schwefelsäure und die Säure $C_{18}H_{30}O_{21}S_2$ und endlich in Schwefelsäure und Zucker.

Cellulosetetracetat $C_{14}H_{18}O_9 = C_6H_6O(O.COCH_3)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid bei niederer Temperatur auf die Masse, welche durch Mischen von Cellulosehydrat mit Zinkacetatlösung (bezw. krystallisirtem Magnesiumacetat) und Erhitzen auf 110° erhalten wird (CROSS, BEVAN, D.R.P. 85 329, 86 368; *B.* **29** Ref., 312, 461). — Durchscheinende Häutchen oder Blättchen aus Chloroform.

*Acetylirte Triglykose (von FRANCHIMONT) (aus schwedischem Filtrirpapier) (*S. 1077, Z. 20—15 v. u.*) giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure d-Glykose (S. 569) (FRANCHIMONT, *B.* **18**, 472). — SKRAUP (*B.* **32**, 2413) erhielt aus SCHLEICHER-SCHÜLL'schem Filtrirpapier ein Präparat vom Schmelzp.: 228°, welches der Molekulargewichtsbestimmung zufolge eine Pentacetylhexose bezw. das Heptacetylderivat eines siebensäurigen Alkohols ist. Verseift man dieses mit Kalilauge, so entsteht eine in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Verbindung, welche mit Phenylhydrazin und Essigsäure ein dem Hydrazon der Mannose sehr ähnliches (oder damit identisches?) Product ergiebt.

*Oxycellulose, durch Salpetersäure gewonnen (*S. 1077*): vgl. TROMP DE HAAS, TOLLENS, *A.* **286**, 298; BULL, *Soc.* **71**, 1092; v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2590.

Oxycellulose, durch Kaliumchlorat gewonnen, $C_{24}H_{38}O_{21}$ (?). *Darst.* Eine siedende Lösung von 150 g $KClO_3$ in 3000 ccm H_2O wird mit 30 g reiner Cellulose und allmählich mit 125 ccm Salzsäure (20°) versetzt und das Gemenge 1 Stunde gekocht (VIGNON, *C. r.* **125**, 448). — Weisse Masse, wird bei 100° gelb. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Verbrennungswärme: 4133 Cal. Giebt mit Jod und Schwefelsäure rasch Blaufärbung. Nitrirung: VIGNON, *C. r.* **126**, 1658. Liefert durch Behandeln mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur 1. einen ungelöst bleibenden Theil, der sich wie reine Cellulose verhält; 2. eine Lösung, aus der Säuren eine complexe, reducirende, aldehydartige Substanz fällen, welche beim Kochen mit Salzsäure beträchtliche Mengen Furfurol bildet (V., *C. r.* **126**, 1357). Geht beim Erhitzen mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin in stickstoffhaltige Producte über (V., *C. r.* **128**, 1038). Fuchsinschweflige Säure (vgl. Hptw. Bd. I, S. 910, Nr. 3 u. Spl. dazu) giebt mit Oxycellulose eine intensive Violettfärbung. Bei Einwirkung von Kali auf die Nitrooxycellulose entsteht Oxybrenztraubensäure (S. 282) (V., *C. r.* **127**, 872).

Oxycellulose, durch Bromwasser gewonnen, $C_{12}H_{20}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$? *B.* Durch Einwirkung von Bromwasser auf Baumwolle, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2591). — Weisses Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus zerfallenen Faserstückchen bestehend erweist. Unlöslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit $ZnCl_2$-Jodlösung eine blauviolette, mit fuchsinschwefliger Säure bei längerem Stehen eine violette Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht eine goldgelbe Flüssigkeit. Destillation mit Salzsäure (D: 1,06) ergiebt ca. 1,6% Furfurol.

Hydralcellulose (Oxycellulose, durch Wasserstoffsuperoxyd gewonnen) $C_{36}H_{62}O_{31} = 6C_6H_{10}O_5 + H_2O$? *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf Cellulose (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2495). — Weisses, sehr hygroskopisches Pulver. Besitzt reducirende und Aldehyd-Eigenschaften. Giebt mit Jod-Jodkalium keine Blaufärbung. Mit Phenyl-

hydrazin entsteht ein leicht veränderliches Hydrazon. Durch Alkalihydroxyde tritt Spaltung in einen alkaliunlöslichen Theil (Cellulose) und einen alkalilöslichen Theil (Acidcellulose, s. u.) ein.

Die Oxycellulose ist nach v. FABER und TOLLENS (*B.* **32**, 2589) kein bestimmtes chemisches Individuum. Je nach Art des oxydirenden Agens und seiner Einwirkung bilden sich aus Cellulose (Holz, Verbandwatte) verschiedene Oxycellulosen, die als Verbindungen von 1—4 Mol. Cellulose mit 1 Mol. Celloxin $C_6H_8O_6$ ($C_6H_{10}O_6$?) anzusehen sind. Diese Oxycellulosen reduciren FEHLING'sche Flüssigkeit und geben mit heisser Natronlauge goldgelbe Flüssigkeiten. Bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure entsteht Furfurol. Beim Kochen mit Kalk und Wasser geben sie, unter Hinterlassung von Cellulose, Isosaccharinsäure (S. 392) und eine Dioxybuttersäure (S. 271).

Ueber „Oxycellulosen" verschiedener Darstellung vgl. auch: ZANOTTI, *C.* **1899** I, 1210. Farbreactionen: JANDRIER, *C. r.* **128**, 1407.

Acidcellulose $C_{36}H_{62}O_{31}$?. *B.* Durch Behandlung von Cellulose mit 30%iger Natronlauge oder mit SCHWEIZER's Reagens. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Hydralcellulose (s. o.) (neben Cellulose) (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2499). — Voluminöse, weisse Masse. Zeigt saure Reaction. Unlöslich in NH_3, in feuchtem Zustande in 8%iger Natronlauge löslich. Verliert beim Trocknen die Alkalilöslichkeit und nimmt die Zusammensetzung $C_{36}H_{60}O_{30}$ an. Besitzt keine reducirenden Eigenschaften. Ist in kalter, conc. Salzsäure unverändert löslich. Beim längeren Stehen oder Erwärmen dieser Lösung tritt hydrolytische Spaltung ein.

* **Hydrocellulose** (*S. 1077*). Nitrirung: VIGNON, *C. r.* **126**, 1658.

* **Lignin, Holzsubstanz** (*S. 1078*). Ligningehalt verschiedener Nadelhölzer: CIESLAR, *C.* **1899** I, 1214. Ueber den Träger der Ligninreactionen des Holzes vgl.: CZAPEK, *H.* **27**, 141. Gelbfärbung mit Chlorhydraten von Aminophenolen s. PIUTTI, *G.* **28** II, 168.

* **Tunicin** $C_6H_{10}O_5$ (*S. 1079*). Ist wahrscheinlich mit Cellulose identisch (vgl. WINTERSTEIN, *H.* **18**, 43; HOPPE-SEYLER, *B.* **27**, 3329).

* **Jute** (*S. 1080*). Die Jute hält nach dem Waschen mit NH_3 60—65% α-Cellulose, 15—20% β-Cellulose $C_{18}H_{22}O_6 = C_{17}H_{19}O_5.OCH_3$ und 18—22% eines Körpers $C_{13}H_{16}O_6$ (CROSS, BEVAN, *Soc.* **38**, 667; *B.* **26**, 2520). Die α-Cellulose hinterbleibt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf 70° und Erhitzen mit Bisulfiten auf 130—150°. Sie liefert mit HJ kein CH_3J. — Die beim Erwärmen von Jute mit 5%iger Schwefelsäure auf 80—90° gebildete * **Lignocellulose** $C_{12}H_{20}O_{10}$ ist identisch mit Pektin aus Johannisbeersaft (CROSS, *B.* **28**, 2610). Sie findet sich auch im Weizen (SHERMAN, *C.* **1897** I, 1020). Sie liefert mit Chlor Chinonchloride, die bei der Reduction Pyrogallolderivate geben, beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,06) 9,7% Furfurol.

Hemicellulosen. Mit diesem Namen bezeichnet SCHULZE (*H.* **16**, 387; **19**, 39) Kohlehydrate der Zellwandungen, die sich in den Kaffeebohnen, den Schalen der Lupinensamen und Erbsen u. s. w. befinden und von siedenden, verdünnten Mineralsäuren zerlegt werden unter Bildung von Mannose, Xylose, Galactose, Arabinose, Glykose u. s. w. Von Oxydationsmitteln werden sie leicht zerstört.

Sehr leicht hydrolysirbare Hemicellulosen (schon durch 0,1%ige Salzsäure) setzen die Zellwände des Mehlkörpers der Gerste zusammen, bilden die Mittellamelle im Parenchym der Kartoffelknollen und Möhren und die Zellwände der jugendlichen Parenchymzellen des keimenden Mais. Sie werden durch Jod und Schwefelsäure gebläut, von Diastase gelöst (REINITZER, *H.* **23**, 174).

Die Hemicellulose des Weizens besteht aus Pentosanen (SHERMAN, *C.* **1897** I, 1020).

Furfuroïde (Furfurol bildende Kohlehydrate) **des Getreidestrohs.** Sie werden durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren leichter gelöst, als die Glykose-Cellulosen. Die Producte der Hydrolyse liefern bei der Vergährung durch Hefe Alkohol und CO_2, sind also von den Pentosen verschieden; vielleicht kommt ihnen die Constitution $C_5H_8O_3 <^{O}_{O}> CH_2$ zu (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* **71**, 1001).

2. * Stärke, Amylum

(*S. 1080—1087*). Ueber Molekulargrösse und Constitution von löslicher Stärke vgl. BROWN, MILLAR, *Soc.* **75**, 331. Zur Constitution der Stärke vgl. ferner: SYNIEWSKI, *A.* **309**, 282.

Darstellung von Reinstärke aus roher Stärke durch folgeweise Behandlung mit Oxydationsmitteln und nascirendem Chlor, Auflösung in verdünnter Kalilauge und Fällung durch Neutralisation: WITT, SIEMENS & HALSKE, D.R.P. 88487; *B.* **29** Ref., 896.

Nach A. MEYER (Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895) kommen in den Stärkekörnern ausser Amylose und geringen Mengen Amylodextrin (s. S. 589) keine an-

deren Stoffe vor; die Amylose aber findet sich darin in zwei Modificationen (α und β). α-Amylose wird bei 100° mit Wasser nicht flüssig. β-Amylose wird bei 100° mit Wasser flüssig. Die α-Amylose bezw. Gemische derselben mit β-Amylose und Amylodextrin sind früher als *„Stärkecellulose" (*S. 1082*) bezeichnet. Löst man Stärkekörner in Wasser von 138°, so erhält man eine homogene, nicht opalisirende Lösung eines einheitlichen Körpers — der Amylose. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten die Amylose in mikroskopischen, kleinen, zähflüssigen Tröpfchen, die eine Lösung von Wasser in Amylose („amylosige Wasserlösung") sind, ab. Die kalten Amyloselösungen sind als Mischungen von Wasser mit äusserst kleinen Tröpfchen amylosiger Wasserlösung aufzufassen. — Nach Syniewski (*A.* **309**, 286) bestehen dagegen die Kartoffelstärkekörner aus einer einheitlichen Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. A. Meyer's α-Amylose ist nach ihm im Stärkekorn nicht vorhanden, sondern bildet sich erst nachträglich aus der in Lösung gegangenen Substanz der Stärkekörner.

Präparate wasserlöslicher Stärke. a) Hergestellt mit Kalilauge. *B.* Durch Digeriren von Reisstärke mit 1%iger Kalilauge (Wroblewski, *B.* **30**, 2108; *Ch. Z.* **22**, 375). — 100 Thle. Wasser lösen 4 Thle. Wird von Jod blau gefärbt. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

b) Hergestellt mit Natriumsuperoxyd $(C_{18}H_{32}O_{16})_3 = (3C_6H_{10}O_5.H_2O)_3$? *B.* Durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Stärke (Syniewski, *B.* **30**, 2415; *A.* **309**, 291). — Weisser, amorpher Körper ohne Geruch und Geschmack. Bis zu 12,5% in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Wässerige Lösungen, welche mehr als 5—6% enthalten, scheiden beim Stehen einen Niederschlag ab, der beim Erwärmen in Wasser sich wieder klar auflöst. Eine 12,5%ige Lösung nimmt noch mehr Substanz auf, ist aber nicht ganz klar und scheidet ein weisses, in Wasser schwer lösliches Reversionsproduct aus. $[\alpha]_D^{20}$: 195,3° in 10%iger Lösung (in concentrirterer Lösung höher). Lässt sich aus ihren Estern nicht wieder regeneriren. Die Inversion verläuft mit verdünnter Salzsäure fast quantitativ, mit Wasser bei 140—145° nur bis zur Bildung von 3,99% d-Glykose, mit Diastase soweit, wie bei gewöhnlicher Stärke. — $C_{18}H_{32}O_{16}.BaO$. Durch $Ba(OH)_2$ gefällt. Unlösliches Pulver (Syniewski, *B.* **31**, 1791).

c) Mittels verdünnter Salzsäure dargestellt. *Darst.* Man lässt Kartoffelstärke mit 7,5%iger Salzsäure 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° stehen, entfernt die Säure durch Decantiren mit kaltem Wasser und trocknet an der Luft. Das Präparat ist in heissem Wasser leicht und klar löslich (Lintner, *J. pr.* [2] **34**, 381). — 20—25 g mit Wasser angerührter Stärke werden unter Rühren zu einer Lösung von 5 ccm Salzsäure (D: 1,124) in 200—300 ccm H_2O, welche zum Sieden erhitzt war, eingetragen, die Flüssigkeit weiter erhitzt, bis sie dünnflüssig und klar geworden ist. Nach dem Erkalten filtrirt man und fällt mit Alkohol (Förster, *Ch. Z.* **21**, 41). — Für das nach Lintner dargestellte Präparat ist $[\alpha]_D^{15,5}$: 202,0° zwischen Concentrationen von 2,5—4,5% (Millar, *Soc.* **71**, 114). Es besitzt in reinem Zustande kein Kupferreductionsvermögen. Giebt beim Behandeln mit starker Salpetersäure bei 0° ein Nitroproduct $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$, aus welchem durch Einleiten von H_2S in die auf 70—80° erwärmte und mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung lösliche Stärke in sehr reinem Zustande unverändert wiedergewonnen werden kann (Brown, Millar, *Soc.* **75**, 309).

Quellungswärme der Stärke, Contraction bei der Wasseraufnahme, Ableitung des Molekulargewichts $(C_6H_{10}O_5)_{27}$ aus der Wasserdampfspannung der wasserhaltigen Stärke: Rodewald, *Ph. Ch.* **24**, 193.

Stärke wird durch conc. Jodzinklösung (+ wenig Jod) rothbraun gefärbt; erst beim Verdünnen mit Wasser tritt Blaufärbung ein (Mylius, *B.* **28**, 389).

Hydrolyse der Stärke durch Diastase. Stärke von Mais (Zea mays), Weizen (Triticum vulgare), Reis (Oryza sativa), Kartoffel (Solanum tuberosum), süsser Kartoffel (Batatas edulis) ist für die Einwirkung von Enzymen verschieden empfänglich. Die Reihenfolge ist, wenn man mit der am leichtesten gelösten Stärke beginnt, für Diastase: Batatas, Solanum, Triticum, Zea; für Ptyalin: Solanum, Batatas, Zea, Oryza, Triticum; für Pankreatin: Solanum, Batatas, Zea, Triticum, Oryza (Stone, *C.* **1897** I, 853). — Nach Lintner und Düll (*B.* **26**, 2536) entstehen bei der Diastase-Einwirkung als Zwischenproducte Amylodextrin (S. 589), dann nach einander Erythrodextrin, Achroodextrin (S. 590) und Isomaltose (S. 580). Malzauszug, welcher 15—20 Minuten auf 79—80° erhitzt ist, verwandelt Stärke in Dextrin, ohne dass gleichzeitig Zucker entsteht (Pottevin, *C. r.* **126**, 1218). Durch die Einwirkung von Diastase aus normalem Malz auf Stärke scheint nach Ling, Baker (*Soc.* **71**, 512) Glykose nicht zu entstehen. Nach Syniewski (*A.* **309**, 296) entsteht bei lange dauernder Einwirkung von Malzauszug auf Stärkelösung ausser Maltose (S. 579) ein bedeutend stärker reducirender Zucker (wahrscheinlich d-Glykose), der nicht durch weiteren Zerfall der Anfangs entstandenen Maltose, sondern aus dem nach

Abspaltung der Maltose zurückbleibenden Dextrin gebildet ist. — Zwischen dem Reductionsvermögen und dem specifischen Drehungsvermögen der hydrolytisch entstehenden Producte besteht eine bestimmte Relation; setzt man nämlich das Reductionsvermögen der Maltose = 100 und bezeichnet das hierauf bezogene Reductionsvermögen des hydrolytischen Gemisches mit *R*, so ist das Drehungsvermögen des Gemisches $[\alpha]_D$: 202° — 0,64 *R* (BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* **71**, 115). Zur Einwirkung von Diastase auf Stärke vgl. ferner: LING, BAKER, *Soc.* **71**, 508; MITTELMEIER, *C.* **1897** II, 1010; PETIT, *C. r.* **125**, 355; **128**, 1176.

Umwandlungswärme der wasserlöslichen Stärke bei der Verzuckerung durch Malzextract und Pankreatin: BROWN, PICKERING, *Soc.* **71**, 783.

Bei der Hydrolyse durch Säuren entstehen andere Zwischenproducte als durch Diastase; die Zwischenproducte bei der Hydrolyse durch Säuren werden von JOHNSON (*Soc.* **73**, 490) als „Glykoamyline" bezeichnet und als Molekülverbindungen von Glykose mit Amylinen $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ aufgefasst. Sie haben geringere Drehung als die Ausgangs- und End-Producte der Hydrolyse. — Einwirkung von Essigsäureanhydrid + conc. Schwefelsäure auf Stärke: SKRAUP, *B.* **32**, 2413. — Beim Erhitzen mit verdünnter Oxalsäurelösung unter Druck entstehen Amylodextrin, die Erythrodextrine I, II α und II β, die Achroodextrine I und II, Isomaltose und schliesslich Glykose, aber keine Maltose (LINTNER, DÜLL, *B.* **28**, 1523).

Ueber Methoden, welche zur Untersuchung der durch Hydrolyse entstehenden Producte dienen, vgl.: BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* **71**, 72.

Stärke liefert beim trockenen Erhitzen bei ca. 200°, beim Erhitzen mit Säuren gegen 100° Furfurol (SESTINI, *C.* **1898** II, 182).

Trägt man Stärke unter Kühlung in ein Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure ein oder lässt man conc. Schwefelsäure zur Lösung von Stärke in conc. Salpetersäure zutropfen, so entsteht ein Hexanitrat $[C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6]_x$ (s. u.) (WILL, LENZE, *B.* **31**, 87).

Quantitative Bestimmung der Stärke. Vergleichung der Methoden zur Stärkebestimmung: WILEY, KRUG, *Am. Soc.* **20**, 253, 266; LINTNER, *Z. Ang.* **1898**, 725. Bei Bestimmung des Wassers erhält man richtige Zahlen nur durch Trocknen im Vacuum bei 100° (DAFERT, *Fr.* **35**, 622). — Verzuckerung der Stärke behufs Bestimmung als Glykose: *Fr.* **35**, 608, durch Salicylsäure: BAUDRY, *Fr.* **35**, 616. Umrechnung der durch Hydrolyse gebildeten Glykose in Stärke: *Fr.* **35**, 609. Bestimmung in Cerealien durch Salzsäure: EFFRONT, *C.* **1897** I, 951. Bestimmung im Mehl durch directe Wägung: GIRARD, *C. r.* **124**, 881. Polarimetrische Methode zur Bestimmung im Mehl: DOWZARD, *Chem. N.* **77**, 107.

Colorimetrische Bestimmung als Jodstärke: DENNSTEDT, VOIGTLÄNDER, *Fr.* **35**, 620; LITTLETON, *Am.* **19**, 44—49.

Trennung der Stärke (+ Dextrin) von der Cellulose durch $ZnCl_2$: LECLERC, *Fr.* **35**, 615.

***Jodstärke** (*S. 1085*). Die Jodstärke ist nach KÜSTER (*A.* **283**, 370) keine chemische Verbindung, sondern eine feste Lösung von Jod, bezw. Jod-Jodkalium u. s. w. in Stärke; vgl. dazu: FRIEDENTHAL, *C.* **1899** I, 1162. Zur Zusammensetzung vgl. auch: ROUVIER, *Bl.* [3] **11**, 187. Zusammensetzung bei Anwendung verschiedener Jodmengen: ROUVIER, *C. r.* **124**, 565. Aufnahmefähigkeit verschiedener Stärkearten im rohen und verkleisterten Zustand für Jod: HARZ, *C.* **1898** I, 1018.

Stärkehexanitrat $(C_{12}H_{14}N_6O_{22})_x = [C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6]_x$. *Darst.* Man löst Stärke unter Kühlung in 10 Vol. abgerauchter Salpetersäure (D: 1,52) und fügt nach 24 Stunden allmählich conc. Schwefelsäure hinzu (WILL, LENZE, *B.* **31**, 87). Man trägt Reisstärke unter Kühlung in ein Gemisch von 10 Vol.-Thln. Salpetersäure (D: 1,52) und 20 Vol.-Thln. conc. Schwefelsäure ein, lässt die breiartige Masse 24 Stunden bei etwa 8° stehen und trägt dann langsam in Eiswasser ein (W., L.). — Weisses Pulver. Zersetzt sich bei 194° mit grösster Heftigkeit; bei 50° vollkommen unzersetzt haltbar.

Nitroderivat der löslichen Stärke $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$. *B.* Durch Behandeln von 12 g löslicher Stärke (nach LINTNER) mit 70 ccm starker Salpetersäure bei 0° und Versetzen mit Wasser (BROWN, MILLER, *Soc.* **75**, 309). — Löslich in Aether und daraus fällbar durch Chloroform. Das kryoskopische Verhalten in Eisessig würde zur Formel $2[C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3]$ stimmen.

Acetylderivat der löslichen (mit Na_2O_2 bereiteten) **Stärke** $C_{18}H_{25}O_{16}(CO.CH_3)_7$. *B.* Durch Acetylchlorid und $BaCO_3$ bei 120—140°. Reinigung durch Fällen aus Chloroform mit Ligroïn (SYNIEWSKI, *B.* **31**, 1793). — Aeusserst feines, fast weisses amorphes Pulver. Schmelzp.: 110—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Molekulargewicht gefunden 773, berechnet 793. Liefert bei der Spaltung eine lösliche Stärke zurück.

Verbindungen von Stärke mit Formaldehyd vgl.: Classen, *C.* 1897 I, 395; D.R.P. 92259, 94628, 99378; *C.* 1897 II, 456; 1898 I, 295; 1899 I, 160.

Jod-Formaldehyd-Stärke vgl.: Classen, D.R.P. 94282; *C.* 1898 I, 229.

Verbindungen mit Acetaldehyd bezw. Paraldehyd: Classen, D.R.P. 95518; *C.* 1898 I, 811.

3a. Apeponin $(C_{12}H_{22}O_{10})_n$. *V.* In Roggen, Gerste und Weizen. *Gewinnung:* Die getrockneten Roggenkörner werden successive mit 90%igem und 70%igem Weingeist bei Zimmertemperatur extrahirt; der mit 70%igem Weingeist erhaltene Auszug wird mit gesättigtem Barytwasser gefällt; aus dem Niederschlag erhält man durch wiederholtes fractionirtes Fällen mit Baryt und Zerlegen mit CO_2 das Apeponin (Jessen-Hansen, *C.* 1897 II, 863). — Amorphes, weisses Pulver. $[\alpha]_D$: ca. —41,3°. Unvergährbar. Reducirt alkoholische Kupferlösung. Giebt bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure ausschliesslich Fructose (S. 576).

4. *Bassorin (*S. 1087*). Bei der Hydrolyse des Tragauths mit verd. Schwefelsäure entstehen aus manchen Sorten Arabinose (S. 564), aus anderen Xylose (S. 565), ferner Fucose (S. 582) neben Spuren von Glykose und Galactose, sowie einer Cellulose-ähnlichen Substanz (Widtsoe, Tollens, *B.* 33, 132).

4a. Capsicumsamenschleim. Schwillt in Wasser auf, ohne sich zu lösen. Giebt mit Jod eine vorübergehende Grünfärbung, welche rasch in Blau übergeht. Liefert 55,86% Pentosen (v. Bittó, *L. V. St.* 46, 323).

5a. Carubin (Secalin) $(C_6H_{10}O_5)_x$. *V.* In Kleie: Ritthausen, *J. pr.* 102, 321; *Ch. Z.* 21, 717). Im Johannisbrotsamen, in der Gerste und im Roggen (Effront, *C. r.* 125, 39). — Weisse, schwammige, zerbrechliche Masse. Löslich in wässerigem, schwachem Alkohol. Giebt mit Wasser oder Natronlauge eine Gallerte, mit kalter Salzsäure eine inactive, Fehling'sche Lösung nicht reducirende Lösung. Bei der Hydrolyse entstehen d-Mannose (S. 577) und d-Galactose (S. 567) (van Ekenstein, *C. r.* 125, 719; Bourquelot, Hérissey, *C. r.* 129, 228, 393). Bei Einwirkung von warmer Salpetersäure entsteht Lävulinsäure (S. 241); mit Phloroglucin und Salzsäure giebt Carubin nur spurenweise Furfurolreaction.

6. *Cellulosin (*S. 1088*). {*B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Dextrin, beim Behandeln von Stärke mit dem} Bacillus amylobacter {(Villiers, *B.* 24 Ref., 319).} — Nicht gährungsfähig.

7. *Dextrin (*S. 1088—1092*). Als Dextrine bezeichnet Lintner (*Ch. Z.* 21, 737) die hydrolytischen Abbauproducte der Stärke, welche höheres Molekulargewicht als das der Maltose $(C_{12}H_{22}O_{11})$ besitzen, von der allgemeinen Formel $(C_6H_{12}O_6)_x - H_2O_{(x-1)}$. Ihre Isolirung gelingt nur durch Fractionirung mit verdünntem Alkohol. Durch alkoholische Barytlösung und alkoholische Kalkmilch werden sie zwar gefällt, aber auch chemisch verändert.

Syniewski (*A.* 309, 314) bezeichnet als Amylodextrine alle diejenigen aus Stärke durch Hydrolyse entstehenden Dextrine, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren und sich mit Jodjodkaliumlösung indigblau färben; als Grenzdextrin das durch Abspaltung aller Maltosemoleküle aus einem Amylodextrin entstehende Product; als Maltodextrine alle zwischen den Amylodextrinen und dem Grenzdextrin liegenden Producte, aus denen noch Maltose abspaltbar ist; als Glykodextrine diejenigen Verbindungen, welche sich durch Abspaltung von Glykoseresten aus den Grenzdextrinmolekülen bilden.

Verbindungen von Dextrin mit Acetaldehyd bezw. Paraldehyd: Classen, D.R.P. 95518; *C.* 1898 I, 811.

*Amylodextrin (*S. 1089*), mittels Säuren gewonnen. Krusten von Kryställchen. 100 ccm wässerige Lösung enthalten bei 8° 0,13 g, bei 80° 9,33 g. Reichlich löslich in siedendem Alkohol von 50%. $[\alpha]_D^{13}$: +193,4° (c = 5,17). Reductionswirkung gegen Fehling'sche Lösung: $(R)_d$ = 6,6. Färbt sich mit Jod rothbraun (A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner [Jena 1895], S. 27 ff.).

Amylodextrin, mittels Diastase gewonnen (nach A. Meyer mit viel Amylose verunreinigt). *Darst.* Man versetzt eine 20%ige heisse, wässerige Lösung des Einwirkungsproductes von Diastase auf Kartoffelstärke (100 Thle. Stärke, 500 Thle. Wasser, Auszug von 5,5 Thln. Malz mit 22 Thln. Wasser bei 70°) mit so viel heissem Alkohol, dass eine ca. 10%ige Lösung in 40%igem Alkohol entsteht. Man filtrirt heiss durch

Glaswolle, beim Erkalten des Filtrates scheidet sich hauptsächlich Amylodextrin aus, das durch 8—10maliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von 30—40% gereinigt wird (LINTNER, DÜLL, *B.* **26**, 2543). — Sphärokrystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D$: 196°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast in jedem Verhältniss löslich in heissem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Jodjodkaliumlösung eine tiefblaue Färbung. Zerfällt durch Diastase zunächst in 3 Mol. Erythrodextrin.

***Achroodextrin** (*S. 1090*) $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_5 . C_{12}H_{22}O_{11}$? *Darst.* Man behandelt die zum Syrup eingedampfte Lösung des Einwirkungsproductes von Diastase auf Stärke 2—3 Mal in 20—30%iger Lösung mit 60—70%igem Alkohol und dampft die alkoholische Lösung im Vacuum ein. Der erhaltene Syrup wird wiederholt mit Alkohol, zunächst von 90—85%, dann von 80% behandelt (LINTNER, DÜLL, *B.* **26**, 2545). — Syrup. $[\alpha]_D$: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol von 70%. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Jodjodkalium keine Färbung.

***Erythrodextrin** $(C_{12}O_{20}O_{10})_{18} + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} . C_{12}H_{22}O_{11}$? *Darst.* Man lässt Diastase auf Stärke so lange einwirken, bis die Lösung das spec. Drehungsvermögen 165—170° erreicht, fügt zur heissen Lösung heissen Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzu und filtrirt heiss. Das Filtrat dampft man im Vacuum zum Syrup ein und behandelt diesen wiederholt mit so viel verdünntem heissen Alkohol, dass anfangs eine 30%ige, später eine 20%ige Lösung in Alkohol von 70% entsteht. Wenn das Drehungsvermögen auf ca. 189° gestiegen ist, entfernt man durch wiederholte fractionirte Fällung mit 70—60%igem Alkohol in 10%iger, zuletzt in 5—2%iger Lösung Achroodextrin (LINTNER, DÜLL, *B.* **26**, 2544). — Sphärokrystalle aus alkoholhaltigem Wasser. $[\alpha]_D$: 196°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in heissem, 50%igem Alkohol. Reducirt deutlich FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Jodjodkalium eine rein rothbraune Färbung. Diastase erzeugt 3 Mol. Achroodextrin.

Erythrodextrin IIα und IIβ $(C_6H_{10}O_5)_{18} + H_2O$? *B.* Entstehen neben anderen Körpern bei 1-stdg. Erhitzen im Dampfbade, unter 1½ Atm. Druck, von 100 g Stärke mit 400 ccm Wasser und 8 ccm Oxalsäurelösung von 5% (LINTNER, DÜLL, *B.* **28**, 1525). Diese Erythrodextrine entstehen nicht bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke.

Erythrodextrin IIα. Bildet sehr leicht Sphärokrystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. $[\alpha]_D$: 194°. Wird in verdünnter Lösung durch Jod rothbraun gefärbt.

Erythrodextrin IIβ. Unlöslich in Alkohol von 75%. Bildet keine Sphärokrystalle. Wird durch Jodlösung rothbraun gefärbt, auch mit conc. Jodlösung und Schwefelsäure (hierbei giebt IIβ eine Blaufärbung).

***Maltodextrin** $C_{12}H_{21}O_{10} . O . C_{12}H_{20}O_9 . O . C_{12}H_{21}O_{10} <$ (?) (*S. 1091*). *Darst.* Vgl.: BROWN, MILLAR, *Soc.* **75**, 288. — Syrup, durch Trocknen im Vacuum über P_2O_5 als feste, glasige, wenig hygroskopische Masse erhalten. Löslich in Wasser in jedem Verhältniss. 100 ccm 85%iger Alkohol lösen ca. 1 g. $[\alpha]_D$: 181—183°. Reductionsvermögen: 42—43. Geht in 5—10%iger Lösung durch 1-stdg. Behandeln mit Extract aus lufttrockenem Malz vollständig in Maltose (S. 579) über, durch Säuren in d-Glykose (S. 569). Bei der Oxydation mit HgO in Gegenwart von Baryt entsteht Maltodextrinsäure A (s. u.) neben einer Säure von $[\alpha]_D$: 176—179°.

Ueber Maltodextrin vgl. ferner: LING, BAKER, *Soc.* **71**, 510. Nach POTTEVIN (*C.* **1899** II, 864) ist das Maltodextrin von BROWN und MORRIS ein Gemenge von nichtreducirendem Dextrin und Maltose.

Maltodextrinsäure A $C_{29}H_{50}O_{26} = C_{12}H_{21}O_{10} . O . C_{12}H_{20}O_9 . O . C_5H_9O_5$ (?). *B.* Entsteht neben einer Säure von $[\alpha]$: 176—179° durch Oxydation von Maltodextrin mit frisch gefälltem HgO, unter Neutralisation mit $Ba(OH)_2$, bis FEHLING'sche Lösung nicht reducirt wird (BROWN, MILLAR, *Soc.* **75**, 293). — Die Säure krystallisirt nicht. $[\alpha]_D$: 192,3°. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Mit Diastase hydrolysirt, giebt sie 40% Maltose und 60% Maltodextrinsäure B (s. u.). Durch verdünnte Säuren (Oxalsäure) wird sie in 85,8% d-Glykose und eine Säure $C_5H_{10}O_6$ gespalten. Das Calciumsalz enthält 2,4% Calcium und krystallisirt nicht.

Maltodextrinsäure B $C_{17}H_{30}O_{16} = O<^{C_{12}H_{21}O_{10}}_{C_5H_9O_5}$? *B.* Durch Hydrolyse von Maltodextrinsäure A mittels Diastase (neben Maltose) (BROWN, MILLAR, *Soc.* **75**, 297). — Giebt beim Hydrolysiren mit Oxalsäure 67% d-Glykose und eine Säure $C_5H_{10}O_6$. — Calciumsalz. Weisses amorphes Pulver, enthält nach dem Trocknen bei 100° 3,8% Calcium.

„Beständiges" Dextrin. *B.* Entsteht beim Behandeln von Stärke mit einem Kaltwasserauszug aus lufttrockenem Malz unterhalb 60° neben Maltose (BROWN, MILLAR, *Soc.* **75**, 315; vgl. BROWN, HERON, *Soc.* **35**, 596):

$$10C_{12}H_{20}O_{10} + 8H_2O = 8C_{12}H_{22}O_{11} + 2C_{12}H_{20}O_{10}.$$
Stärke — Maltose — Dextrin.

Die Reaction bleibt stehen, wenn das Umwandlungsgemisch $[\alpha]_D$: 150° und ein Reductionsvermögen, welches 80% Maltose entspricht, zeigt. — *Darst.*: vgl. Brown, Millar, *Soc.* **75**, 319. — Weisse, amorphe, gummiartige Masse. Löslich in Wasser in jedem Verhältniss. Fällbar daraus durch 80%igen Alkohol. $[\alpha]_D$: 195—196°. Reductionsvermögen: 5,5—5,9. Bei der Hydrolyse mit 2%iger Oxalsäure geben 100 Thle. des Dextrins 108,9—110,8 Thle. α-Glykose. Diastase wirkt nur langsam, bei längerer Digestion entstehen d-Glykose und Maltose fast in gleicher Menge.

Dextrinsäure. *B.* Aus „beständigem" Dextrin (s. o.) durch Oxydation mit überschüssigem HgO bei Gegenwart von Baryt, bis zum Verschwinden des Reductionsvermögens (Brown, Millar, *Soc.* **75**, 325). — Weisse, amorphe Substanz (aus dem Nitrirungsproduct regenerirt). $[\alpha]_D$: 193,7°. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Giebt beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte ein Nitrirungsproduct, aus welchem durch Schwefelammon die ursprüngliche Säure wieder erhalten wird. Bei der Hydrolyse mit Oxalsäure geben 100 Thle. Säure 106,2 Thle. d-Glykose neben geringen Mengen einer Säure $C_5H_{10}O_6$. Von Diastase wird die Säure nur langsam verändert; bei längerer Einwirkung entstehen Maltose und d-Glykose. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser. Enthält 0,29% Calcium. — Baryumsalz. Leicht löslich in Wasser.

Bierdextrin $(C_6H_{10}O_5)_x$. Weisses, hygroskopisches Pulver. $[\alpha]_D$: 149,6°. Es nähert sich in seinem Verhalten bei der Inversion durch Säuren mehr der Raffinose (S. 583) als dem Handelsdextrin (Petit, *C. r.* **124**, 510).

7a. Fongose $(C_6H_{10}O_5)_x$. Ein in kaustischen Alkalien lösliches, in Ammoniak unlösliches Kohlehydrat, welches aus verschiedenen Pilzen durch Alkali ausgezogen, aus der alkalischen Lösung durch Säure wieder gefällt wird. — Schwer löslich in Wasser. Löst sich nicht in Schweitzer'scher Flüssigkeit. Giebt mit Jod und Schwefelsäure bezw. Chlorzink keine Blaufärbung. Wird durch Säuren schwierig hydrolysirt und liefert dabei nur d-Glykose. Bei der Acetylirung entstehen Ester, welche in heissem Eisessig löslich sind und nach links drehen (Tanret, *Bl.* [3] **17**, 924).

9a. β-Galactan *s. Lupeose Hptw. Bd. I, S. 1059 u. Spl. Bd. I, S. 579.*

13. *Glykogen (*S. 1093—1094*). *V.* Im Blute und Eiter (Salomon, *J. Th.* **1877**, 130; Cramer, *J. Th.* **1887**, 307; Huppert, *H.* **18**, 144; Kaufmann, *J. Th.* **1895**, 155). Der Glykogengehalt der Leber von Kaninchen steigt durch Darreichung von Leucin (Hptw. Bd. I, S. 1201 u. Spl. dazu) (R. Cohn, *H.* **28**, 211). — *Darst.* Kistjakowski (*J. Th.* **1896**, 461) kocht die zerkleinerten Organe wiederholt je 20 Minuten lang mit Wasser. — Darstellung nach Huizinga: *J. Th.* **1895**, 326. — Man zieht die Organe mit siedendem Wasser aus, behandelt die genügend conc. Lösung mit einem Gemisch von neutralem Quecksilberacetat und sehr wenig Kaliumacetat, trennt von dem Quecksilberniederschlag durch Centrifugiren und fällt aus dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Glykogen durch Alkohol (Gautier, *C. r.* **129**, 701).

Glykogen ist nur anscheinend löslich in Wasser; es wird aus diesen Pseudolösungen durch Alkohol gefällt (Gautier). In wässeriger Lösung und bei einem Procentgehalt von 0,3 ist $[\alpha]_D$: 196,63° (Huppert; vgl. Külz, *J. Th.* **1880**, 81; Böhm, Hofmann, *J. Th.* **1877**, 67). Mol. Verbrennungswärme: 678,9 Cal. bei const. Druck (Achmann, *J. pr.* [2] **50**, 587). Glykogen wird durch Hefepresssaft (S. 561) vergohren (Buchner, Rapp, *B.* **31**, 214).

Quantitative Bestimmung in thierischen Organen: s. Pflüger, *C.* **1899** I, 1167; Pflüger, Necking, *C.* **1899** II, 572, 573; Gautier, *C. r.* **129**, 703; Breustedt, *Ar.* **237**, 637.

16. *Inulin (*S. 1095—1097*). Nach Tanret (*Bl.* [3] **9**, 200, 227, 622) ist das bisher bekannte Inulin nicht rein. Mit ihm kommen vor: Helianthenin, Inulenin, Pseudoinulin (s. u.) und Synanthrin (s. Nr. 20). Die Trennung dieser Stoffe gelingt, indem man ihre Barytverbindungen einer fractionirten Fällung mit Alkohol verschiedener Stärke unter Berücksichtigung des Drehungsvermögens unterwirft.

Inulin hat nach Tanret die Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$ (bei 130°). Kugeln. Nimmt an feuchter Luft $6H_2O$ auf. Schmilzt wasserfrei bei 178° unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 15° in 10000 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in heissem Wasser. 1 Thl., entwässert, löst sich in 3—4 Thln. kochendem Alkohol von 30—40°, in 55 Thln. kochendem Alkohol von 55°, in mehr als 2000 Thln. kochendem Alkohol von 60°. D: 1,478. D: 1,539

(wasserfrei). Für die entwässerte Substanz ist $[\alpha]_D$: —39,5°. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht auf 12 Thle. d-Fructose (S. 576) 1 Thl. Glykose (S. 569). — $C_{36}H_{62}O_{31}$. 3 BaO. Niederschlag. — Mit ammoniakalischer Bleilösung entsteht ein Niederschlag $C_{36}H_{62}O_{31}$.7 PbO.

Helianthenin $(4C_6H_{10}O_5 + H_2O)_3$ (bei 120°). *V.* In den Knollen von Helianthus tuberosus, Dahlia variabilis, Inula Helenium (TANRET, *Bl.* [3] 9, 624). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 176°. Löslich in 1 Thl. Wasser. Bei 22° löst sich 1 Thl. in 7,5 Thln. Alkohol von 60°, in 28 Thln. Alkohol von 70°, in 300 Thln. Alkohol von 84°. $[\alpha]_D$: —23,5°. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird nicht gefällt durch Bleiessig oder Baryt. — 2 CaO + $4C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer mit Kalk gesättigten wässerigen Lösung von Helianthenin durch Alkohol. — 2 BaO + $4C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *B.* Wie die Kalkverbindung. — 17 PbO + $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen mit Bleizucker und Ammoniak.

Inulenin $C_{60}H_{104}O_{52}$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Löslich in 9 Thln. siedendem Alkohol von 70°, unlöslich in kaltem Alkohol von 70° (T., *Bl.* [3] 9, 629 Anm). $[\alpha]_D$: —29,6°. — $C_{60}H_{104}O_{52}$.5 CaO. — $C_{60}H_{104}O_{52}$.5 BaO. Aus der Lösung von Inulenin in Baryt durch Alkohol gefällt. — $C_{60}H_{104}O_{52}$.12 PbO. Durch Fällung mit Bleiacetat und Ammoniak.

Pseudoinulin $C_{96}H_{162}O_{81}$ (bei 130°). Körner. Schmelzp.: ca. 175° unter Zersetzung. Löslich in 350—400 Thln. Wasser von 10—15°, in 90 Thln. Wasser bei 22°. Unlöslich in kaltem Alkohol von 60°, löslich in 6 Thln. siedendem Alkohol von 60° (T., *Bl.* [3] 9, 629 Anm.). $[\alpha]_D$: —32,2°. Löslich in Alkalien. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Fructose und Glykose. Löslich in Baryt; aus der Lösung wird durch Alkohol das Salz $C_{96}H_{162}O_{81}$.8 BaO gefällt. Aus der Lösung in Baryt wird durch überschüssigen Baryt das Salz $C_{96}H_{162}O_{81}$.6 BaO gefällt. — CaO.2 $C_{96}H_{162}O_{81}$. — Wird nicht durch Bleiessig gefällt, aber auf nachherigen Zusatz von Ammoniak fällt das Salz $C_{96}H_{162}O_{81}$.19 PbO nieder.

20. *Synanthrin (Synanthrose, Lävulin) (*S. 1098*) $4C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (bei 120°) (TANRET, *Bl.* [3] 9, 625). Amorph. Schmelzp.: 174°. $[\alpha]_D$: —17°. In jedem Verhältniss in Wasser löslich. 1 Thl. löst sich bei 22° in 10 Thln. Alkohol von 84°. — 4 CaO + $8C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Sättigen einer wässerigen Lösung von Synanthrose mit Kalk und Fällen mit Alkohol. — 11 PbO + $8C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten aus Synanthrin mit Bleizucker und Ammoniak.

20a. Secalose, krystallisirtes β-Lävulin $C_{18}H_{32}O_{16}$ (?). *V.* Im grünen Roggen (SCHULZE, FRANKFURT, *H.* 20, 537) und Hafer (SCHULZE, *H.* 27, 284). — *Darst.* Aus Roggenstengeln (SCHULZE, FRANKFURT, *B.* 27, 65). — Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Für eine 10%ige Lösung in Wasser ist $[\alpha]_D$: —28,7°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht nur d-Fructose (S. 576) (SCH., FR., *B.* 27, 3525). Wird durch Invertin nicht invertirt.

22a. Lupeose *s. Hptw. Bd. I, S. 1059 u. Spl. Bd. I, S. 579.*

23a. Paradextran $(C_6H_{10}O_5)_x$. *V.* Im Steinpilz (Boletus edulis) (WINTERSTEIN, *B.* 26, 3098). — *Darst.* Man behandelt die fein zermahlenen Pilze nach einander mit Aether, heissem Alkohol von 90%, kaltem Wasser, Kalilauge von ½—1%, wieder mit Wasser und kocht den Rückstand einige Stunden lang mit Schwefelsäure von 2½%, verdünnt stark mit Wasser und filtrirt heiss. Das eingeengte Filtrat versetzt man mit 90—95% Alkohol. — Amorphe, feinfaserige Masse. Löst sich allmählich in Kalilauge von 5%. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt nur sehr langsam hydrolytische Spaltung, welche zur Bildung von d-Glykose führt.

23b. Paraisodextran $(C_6H_{10}O_5)_x$ (bei 102°). *V.* Im Polyporus betulinus (WINTERSTEIN, *H.* 21, 147). — *Darst.* Man behandelt die fein gemahlenen und mit verdünntem Ammoniak gewaschenen Pilze längere Zeit mit Natronlauge von 6%, filtrirt und fällt den filtrirten Auszug durch CO_2 oder verdünnte Salzsäure. — Amorph. Für die Lösung in Natronlauge von 5% ist, bei c = 4, $[\alpha]_D$: +240°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Wird durch Vitriolöl + Jod blau gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht d-Glykose.

25a. Secalin *s. Carubin S. 589.*

26a. Trehalum $C_{24}H_{42}O_{21}$ (bei 105°). *V.* In der Trehala (pathologisches Product einer Echinops-Art in Persien) (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* **26**, 1331). — *Darst.* Man kocht die Trehala zuerst mit starkem Alkohol und dann mit Wasser aus. Die wässerige Lösung wird heiss abgesaugt und 1 Tag stehen gelassen (SCH., M.). — Geschmackloses, hygroskopisches Pulver. Schmilzt nicht bis 240°. $[\alpha]_D$: +179°. 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 16—18° 0,0591 g, bei 100° 1,8 g Trehalum. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht d-Glykose. Unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak. Gährt nicht mit Hefe.

G. * Gummiarten (*S. 1100—1104*).

(Vor I.) Gummi aus Ammoniakharz $C_{17}H_{28}O_{14}$. *Darst.* Das Harz wird wiederholt mit 90%igem Alkohol extrahirt; der Rückstand wird in Wasser gelöst und die heiss filtrirte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, was mehrere Male wiederholt wird. — Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° 7,36% Wasser. $[\alpha]_D$: —32,825°. Giebt mit 20%iger Salzsäure Huminsubstanz und Lävulinsäure (S. 241), mit Salpetersäure oxydirt: Schleimsäure (S. 437), mit verdünnter Salzsäure destillirt: Furfurol (Hptw. Bd. III, S. 720), mit verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich Galactose (S. 567) neben wenig Arabinose (S. 564) und anderen Zuckerarten (Mannose?). Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine Säure, welche FEHLING'sche Lösung reducirt (FRISCHMUTH, *C.* **1897** II, 979, 1078; **1898** I, 36).

I. * Arabin, Arabinsäure (*S. 1100*). Nach VOTOČEK, SEBOR (*C.* **1899** II, 1022) ist die Arabinsäure aus der Zuckerrübe ein Gemenge neutraler Substanzen; unter den Producten der Hydrolyse finden sich keine Säuren; die von anderen Forschern erhaltenen „Salze" der Arabinsäure sind als Alkoholate anzusprechen.

2a. Chagnalgummi. *V.* In chilenischen Puyaarten (WINTERSTEIN, *B.* **31**, 1571). — Die durch viel siedendes Wasser erhaltene Lösung wird von Alkohol oder FEHLING'scher Lösung gefällt, ohne dass letztere reducirt wird. Dreht in conc. Lösung nur schwach rechts. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) 21,25% Schleimsäure, bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure 23,95% Furfurol, beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure Xylose (S. 565) und mit etwas d-Galactose verunreinigte inactive Galactose (S. 567).

2b. Hefegummi $C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 110°). *V.* In der Bierhefe (SALKOWSKI, *B.* **27**, 499). — *B.* Man kocht 500 g möglichst amylumfreie Presshefe (mit 29% Trockensubstanz) ½ Stunde lang gelinde mit einer Lösung von 150 g KOH in 5 L. Wasser. Nach 12 Stunden hebt man die alkalische Lösung ab, übergiesst den Rückstand mit Wasser und hebt auch dieses ab. Die vereinigten alkalischen Lösungen versetzt man unter Umrühren mit 750 ccm FEHLING'scher Lösung und erhitzt sie, ohne zu rühren, bis zur Bildung eines klumpigen Niederschlages. Den Niederschlag knetet man mit Wasser durch und verreibt ihn dann mit wenig Salzsäure, und fällt aus der erhaltenen trüben Flüssigkeit das Gummi durch Alkohol von 90%. Zur Reinigung löst man es in Wasser, fällt nochmals mit absolutem Alkohol und Aether und löst den Niederschlag in 25 Thln. Wasser, filtrirt und giesst das, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Filtrat in das 7-fache Vol. absoluten Alkohol und wäscht den Niederschlag mit starkem Alkohol, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether (S.). — Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +90,1° (p = 1,823). Wird durch ammoniakalische Kupferlösung nicht gefällt, wohl aber durch FEHLING'sche Lösung. Wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Bei der Hydrolyse entsteht d-Mannose (S. 577) (HESSENLAND, *B.* **27**, 926).

3. * Holzgummi (*S. 1102*). Liefert beim Zufügen von conc. Schwefelsäure zur Lösung in conc. Salpetersäure eine nahezu farblose, hornartige Masse, die fast ganz unlöslich ist und wahrscheinlich ein Dinitrat $C_5H_6O_4(NO_2)_2$ darstellt (WILL, LENZE, *B.* **31**, 89).

5. * Thiergummi (*S. 1102*) ist aus den Submaxillardrüsen oder aus dem Submaxillarmucin nach LANDWEHR's Angaben nicht darstellbar. Es wird ein stickstoffreicher und schwefelhaltiger Körper an Stelle des Gummis erhalten (FOLIN, *H.* **23**, 347). Vgl. über Thiergummi auch: WROBLEWSKI, *B.* **30**, 2291; JAZEWITCH, *C.* **1898** II, 218.

5a. Traganth *s. Bassorin, Hptw. Bd. I, S. 1087 u. Spl. Bd. I, S. 589.*

H. *Pektinstoffe (*S. 1104—1106*).

Analysen von Pektinstoffen: TROMP DE HAAS, TOLLENS, *A.* **286**, 281. Die Pektinstoffe entsprechen nahezu der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$. Zur Constitution der Pektinstoffe vgl. TOLLENS, *A.* **286**, 293. Charakteristisch für die Pektinstoffe ist die Coagulirbarkeit ihrer Lösung durch die „Pektase" (FRÉMY, vgl. BOURQUELOT, *C. r.* **128**, 1242). Durch ein in der gekeimten Gerste enthaltenes, lösliches Ferment — die „Pektinase" — werden sie hydrolysirt. — Die Pektine aus Enzian, Rosenblättern, Quitten, Hagebutten und Stachelbeeren sind rechtsdrehend ($[\alpha]_D$: 82—188°); sie geben bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Arabinose (S. 564), bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure (S. 437) (B.).

1. *Pektin (*S. 1105*). *Darst.* Aus Rüben (BERTRAND, MALLÈVRE, *Bl.* [3] **13**, 79).

3. *Pektinsäure (isomer mit Pektin) (*S. 1105*). *B.* Pektin wird durch Pektase nur in Gegenwart von Calciumsalzen gefällt; der Niederschlag ist pektinsaures Calcium (BERTRAND, MALLÈVRE, *Bl.* [3] **13**, 80).

I. *Zersetzungsproducte der Kohlehydrate (*S. 1106—1110*).

2. *Caramelan $C_{12}H_8O_9$ (*S. 1106*). *Darst.* Man erhitzt Rohrzucker auf 180—190°, löst das erhaltene Caramel in heissem Wasser, versetzt mit Hefe um Rohrzucker zu entfernen, filtrirt und dampft im Vacuum ein (STOLLE, *C.* **1899** II, 1022). — Schmelzp.: 134—136°. — $C_{12}H_{16}O_8 . PbO$.

Tetracetylverbindung: $C_{20}H_{16}O_{13} = C_{12}H_4(CO.CH_3)_4O_9$. Braunes Pulver.
Monobenzoylverbindung: $C_{19}H_{12}O_{10} = C_{12}H_7(CO.C_6H_5)O_9$.

8. *Huminsubstanzen (*S. 1107—1110*).
Huminsäuren. Bestimmung der freien Huminsäuren im Moorboden: TACKE, *Ch. Z.* **21**, 174.

XXXIII. *Basen mit einem Atom Stickstoff (*S. 1110—1147*).

A. *Basen $C_nH_{2n+3}N$ (*S. 1110—1139*).

Bildungsweisen: 5. **Aus gebromten Säureamiden* (*S. 1110*). In den höheren Reihen ist es vortheilhaft, die Säureamide durch Einwirkung von Brom und Natriummethylat in Methylurethane zu verwandeln: $R.CO.NH_2 + Br_2 + 2NaO.CH_3 = R.NH.CO.O.CH_3 + 2NaBr + CH_3.OH$, darauf aus den Urethanen durch Destillation mit Kalk die Amine darzustellen (JEFFREYS, *B.* **30**, 898; *Am.* **22**, 14).

7. *Durch *Austausch des Hydroxyls in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$* gegen NH_2 (*S. 1110*). {Beim Ueberleiten von Alkoholdämpfen . . . . Phospham . . . . (VIDAL . . . .)}; vgl. D.R.P. 64 346; *Frdl.* **III**, 13.

{9. *(*S. 1111*). Die Hydroxylaminderivate der Aldehyde und Ketone (*Aldoxime und Ketoxime*) werden in alkoholischer Lösung} von Natrium {(oder Natriumamalgam und Eisessig) zu Basen reducirt (GOLDSCHMIDT, *B.* **19**, 3232).}

10. Durch Erhitzen der Additionsproducte von Alkyljodiden (oder Alkylchloriden) und *Hexamethylentetramin* (Hptw. Bd. I, S. 1167 u. Spl. dazu) mit 3 Mol.-Gew. HCl und 12 Mol.-Gew. Alkohol entstehen primäre Basen (DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 555; **17**, 291; *C. r.* **124**, 292; *A. ch.* [7] **15**, 508): $C_6H_{12}N_4.CH_3J + 3HCl + 12C_2H_6O = 6CH_2(O.C_2H_5)_2 + 3NH_3.HCl + CH_3.NH_2.HJ$.

11. Bei der Reduction von *Aldehyd-Ammoniaken* oder Gemischen von Aldehyden und Ammoniak mit Zn-Staub + Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 73 812; *Frdl.* **III**, 15).

12. Primäre und secundäre Amine werden erhalten durch Einwirkung von Alkylhalogeniden oder ätherschwefelsauren Salzen auf *Oxaminsäuresalze* (Hptw. Bd. I, S. 1361) und darauf folgende Abspaltung des Oxalsäurerestes (BAUM, D.R.P. 77 597; *B.* **28** Ref., 126).

13. Secundäre Amine entstehen durch 2—3-stdg. Erhitzen von *Dialkylsulfonamiden*, welche aus aromatischen Sulfamiden (z. B. p-Toluolsulfamid) durch Einwirkung von 2 Aeq. NaOH und Halogenalkyl in wässerig-alkoholischer Lösung erhalten werden, mit Chlorsulfonsäure auf 130—150° (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **31**, 3261).

*Geschwindigkeit der Bildung von Aminen und Ammoniumbasen aus Alkylhalogeniden und Ammoniak: Menschutkin, Ж. **27**, 96, 137; *B.* **28**, 1398; vgl. dazu Dubowsky, Ж. **31**, 34; *C.* **1899** I, 1066. — Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl in Abhängigkeit von der Structur der Amine: Menschutkin, *B.* **30**, 2775.

Nitrosylchlorid erzeugt bei der Einwirkung auf primäre Amine hauptsächlich das entsprechende Alkylchlorid ($R.NH_2 + NOCl = RCl + N_2 + H_2O$), bei der Einwirkung auf secundäre Amine die entsprechenden **Nitrosamine* (*S. 1114, Z. 2 v. o.*) (Solonina, Ж. **30**, 431, 449; *C.* **1898** II, 887, 888).

Constitution der *Nitramine* (*S. 1114*): $\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\!>\!N\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!N$? (Brühl, *Ph. Ch.* **25**, 626). Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der primären Nitramine entstehen neben den Dialkylnitraminen $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!N.NO_2$ auch Dialkyl-Isonitramine $R.N_2O.OR_1$ (Franchimont, Umbgrove, *R.* **15**, 211). — Die sauren Nitramine $R.N_2HO_2$ und noch leichter die Isonitramine $R.N_2O.OR_1$ werden durch 40%ige Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von N_2O zersetzt, während die neutralen Nitramine $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!N.NO_2$ nicht angegriffen werden (U., Fr., *R.* **17**, 287). — Aliphatische Nitramine geben in essigsaurer Lösung mit Zn und Anilin gelbe, mit Zn und α-Naphtylamin oder Phenylendiamin rothe, mit Zn und Dimethylamin grüne Farbstoffe (Fr., *R.* **16**, 226).

Oxydation secundärer und tertiärer Basen durch Chamäleonlösung und rothes Blutlaugensalz plus Alkali: Haas, *R.* **14**, 166. Aliphatische Amine werden durch Chromsäuregemisch unter Entwickelung von N und CO_2 zersetzt (de Coninck, Combe, *C. r.* **127**, 1221). Secundäre Amine liefern bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Dialkylhydroxlamine $R_2N.OH$, tertiäre Amine: Trialkyloxamine R_3NO (Dunstan, Goulding, *Soc.* **75**, 1004; Mamlock, Wolffenstein, *B.* **33**, 159).

Beim Versetzen der Lösung von Hydrochloriden primärer oder secundärer Basen mit einer conc. Lösung von NaClO entstehen *Alkylchloramine* R.NHCl und $R_2N.Cl$. Bei der Destillation der Hydrochloride primärer Basen mit Chlorkalk und Wasser entstehen *Dichloramine* $R.NCl_2$ (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 289). Alle diese Chloride werden von Reductionsmitteln (Zinkfeile + wässerigem Alkohol, H_2S, SO_2, Na_2S) wieder in die Stammsubstanzen zurückverwandelt. Die Chloramine R.NHCl sind sehr unbeständig und zersetzen sich schon beim Aufbewahren unter Bildung der Salze $R.NH_2.HCl$. Mit conc. Salzsäure entwickeln sie Chlor: $R.NHCl + 2HCl = R.NH_2.HCl + Cl_2$. Durch Schwefelsäure von 25% werden sie in Dichloramine umgewandelt: $2R.NHCl = R.NH_2 + R.NCl_2$. Die Dichloramine sind im reinen Zustande beständiger, als die Chloramine R.NHCl, entwickeln aber mit conc. Salzsäure auch Chlor. Durch alkoholisches Kali erfolgt Spaltung in HCl und Säurenitrile, z. B.: $C_3H_7.CH_2.NCl_2 = C_3H_7.CN + 2HCl$.

Die *Dialkylchloramine* R_2NCl sind viel beständiger als die Verbindungen R.NHCl und $R.NCl_2$, doch zersetzen sie sich beim Aufbewahren auch allmählich allmählich unter Bildung von $R_2NH.HCl$. Mit conc. Salzsäure entwickeln sie Chlor: $R_2NCl + HCl = R_2NH + Cl_2$. Mit HCN entstehen Derivate des Cyanamids: $R_2NCl + KCN = R_2.N.CN + KCl$. Alkoholisches Kali zerlegt sie in HCl und alkylirte Aldehydderivate: $(C_3H_7.CH_2)_2NCl + NaOH = C_3H_7.CH:N.C_4H_9 + NaCl + H_2O$. Dieses Verhalten kann zur *Feststellung der einwerthigen Alkylreste einer secundären Base* benutzt werden: Das Chlorhydrat der Base wird durch Einwirkung von Natriumhypochlorit in das Chloramin verwandelt, dieses nach einander mit alkoholischer Kalilauge und mit Salzsäure behandelt und die Spaltungsproducte oder auch nur eins derselben ermittelt. Aethylisoamylamin z. B. giebt bei dieser Behandlung Isoamylamin, Aethylamin, Valeraldehyd und Acetaldehyd. Ist die Bruttoformel der Base bekannt, so genügt die Bestimmung von einem der vier Spaltungsproducte, im vorliegenden Falle z. B. des Isoamylamins, um die Natur der Radicale der vorliegenden secundären Base festzustellen (Berg, *Bl.* [3] **17**, 297).

Thionylchlorid erzeugt nur mit in Aether gelösten primären Basen Thionylderivate (Michaelis, *A.* **274**, 179): $3R.NH_2 + SOCl_2 = R.N.SO + 2R.NH_2.HCl$. Dieselben Verbindungen entstehen durch Behandeln von Thionylderivaten aromatischer Basen mit primären Basen der Fettreihe $C_6H_5.N:SO + C_2H_5.NH_2 = C_2H_5N:SO + C_6H_5.NH_2$. Von Wasser werden die Thionylderivate in Sulfite übergeführt $C_2H_5.N:SO + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + H_2SO_3$.

Bei der Einwirkung von *Phosphortrichlorid* auf secundäre Amine entstehen Verbindungen $R_2N.PCl_2$ (Michaelis, Luxembourg, *B.* **29**, 711): $2(C_2H_5)_2NH + PCl_3 = (C_2H_5)_2N.PCl_2 + (C_2H_5)_2NH.HCl$. Aehnlich wirken *Phosphoroxychlorid*, *Phosphorsulfochlorid*, *Arsenchlorür*, *Borchlorid* und *Siliciumchlorid*, z. B. $R_2NH + POCl_3 = R_2N.POCl_2 + HCl$.

Unterschiede von primären, secundären und tertiären Aminen.

Mit *Metaphosphorsäure* geben die primären Basen in Alkohol unlösliche, in Wasser schwer lösliche Salze, dagegen die secundären und tertiären Basen in Wasser und Alkohol lösliche Salze (KOSSEL, SCHLÖMANN, D.R.P. 71328; *Frdl.* III, 14; SCHLÖMANN, *B.* 26, 1023).

Primäre aliphatische Amine geben mit *Xylylenbromid* destillirbare N-Alkyldihydroisoindole $R.N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C_6H_4$, secundäre Amine liefern Ammoniumbromide ${}^{R}_{R'}N(Br)\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C_6H_4$, tertiäre Amine geben Diammoniumbromide $\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\rangle N(Br) . CH_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(Br)N\langle\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}$ (SCHOLTZ, *B.* 31, 1707).

Benzolsulfochlorid (*S. 1113, Nr. 2*) {liefert beim Schütteln mit der alkalischen Lösung eines primären Amins ein alkalilösliches Benzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NHR$, eines secundären Amins ein alkaliunlösliches Benzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NRR_1$, während tertiäre Amine nicht verändert werden (HINSBERG, *B.* 23, 2962)}. Doch entstehen aus primären Aminen bei Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Benzolsulfochlorid in Gegenwart ungenügender Mengen von Alkali auch alkaliunlösliche Dibenzolsulfonderivate $(C_6H_5.SO_2)_2NR$ (SOLONINA, *Ж.* 29, 405; *C.* 1897 II, 848). Es erweisen sich ferner in manchen Fällen auch die Monobenzolsulfonderivate der primären Basen $C_6H_5.SO_2.NHR$ als schwer löslich in Alkali, weil ihre Alkalisalze bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali stark hydrolytisch dissociirt werden bezw. in Alkalilauge schwer löslich sind (vgl. hierzu: SOLONINA, *Ж.* 31, 640; *C.* 1899 II, 867; MARCKWALD, *B.* 32, 3512; 33, 765; DUDEN, *B.* 33, 477; WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* 33, 557).

Farbenreaction: Aliphatische Amine geben mit einer Lösung von *Nitroprussidnatrium*, welche mit Brenztraubensäure versetzt ist, eine violette Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure zunächst nach Blau umschlägt, dann rasch verschwindet (SIMON, *C. r.* 125, 536). Giebt ein Amin in Gegenwart von Nitroprussidnatrium a) mit Aldehyd Blaufärbung, so liegt ein sec. Amin vor, b) mit Aceton Violettrothfärbung, so liegt prim. Amin vor, c) weder mit Aldehyd noch mit Aceton Färbungen, so liegt ein tertiäres Amin vor (RIMINI, *C.* 1898 II, 133).

Quantitative Bestimmung von an Stickstoff gebundenem Alkyl: Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von NH_4J im Kohlensäurestrom gelingt es, die am Stickstoff gebundenen Alkyle als Jodüre abzutrennen und ihre Menge durch Umsetzung mit $AgNO_3$ zu bestimmen (HERZIG, MEYER, *M.* 15, 614).

1. *Methylamin $CH_5N = CH_3.NH_2$ (*S. 1116*). *V.* Neben anderen Aminen unter den Producten der trockenen Destillation von Kleie mit Kalk (LAYCOCK, *Chem. News* 78, 210, 223). — *B.* Bei der Reduction von Hexamethylentetramin (Hptw. Bd. I, S. 1167 u. Spl. dazu) (bezw. einem Gemenge von Formaldehyd und NH_3) mit Zn-Staub + Salzsäure (TRILLAT, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 11, 23; Höchster Farbw. D.R.P. 73812; *Frdl.* III, 15). Aus Formamid durch Reduction mittels Natrium in amylalkoholischer Lösung (GUERBET, *Bl.* [3] 21, 780). Durch elektrolytische Reduction von Nitromethan (S. 59) in schwefelsaurer Lösung bei 70—75° (PIERRON, *Bl.* [3] 21, 783). Aus Fibrin durch Streptococcen: EMMERLING, *B.* 30, 1863. — *Darst.* Beim Ueberleiten von Methylalkohol über auf 225—250° erhitztes Phospham oder beim Erhitzen von Phospham mit überschüssigem Methylalkohol auf 225° unter Druck, neben Dimethylamin (VIDAL, D.R.P. 64346; *Frdl.* III, 13). Man erwärmt 2 Thle. käufliche Formaldehydlösung (S. 465) von 40% mit 1 Thl. festem NH_4Cl gegen 40° und dann langsam auf 95°, wobei Methylal überdestillirt. Beim Einengen des Rückstandes krystallisirt zunächst NH_4Cl und dann salzsaures Methylamin, das man aus Alkohol von 97% umkrystallisirt (BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] 13, 534). Um Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-Amin zu trennen, leitet man das Gemenge in abgekühlte, käufliche Formaldehydlösung und giebt dann das gleiche Gewicht an festem Kali hinzu, wodurch Trimethylamin entweicht. Bei stärkerem Erhitzen des Rückstandes destilliren die Methylenderivate des Methyl- und Dimethylamins über, die man durch Fractioniren trennt (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 445).

Elektrisches Leitungsvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 294. Lösungswärme: BONNEFOI, *C. r.* 127, 516. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 776. Verhalten gegen alkalische Alkalihypochloritlösungen: DE CONINCK, *C. r.* 126, 1042. Methylamin giebt mit NESSLER's Reagens einen Niederschlag, der in überschüssigem Wasser unlöslich ist (Unterschied von Dimethyl- und Trimethylamin).

Hydrat $CH_5N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,8993 (HENRY, Privatmittheilung).

Additionsproducte mit anorganischen Chloriden: $LiCl.CH_3.NH_2$, entsteht bei Einwirkung von Methylamin auf LiCl oberhalb +65° C. Bildungswärme: +13,82 Cal.

(Bonnefoi, *C. r.* **127**, 516). — $LiCl.(CH_3.NH_2)_2$, entsteht zwischen 40 und 65°. Bildungswärme: + 25,88 Cal. (B.). — $LiCl(CH_3.NH_2)_3$, entsteht unterhalb 40°. Bildungswärme: + 36,69 Cal. — $LiCl(CH_3.NH_2)_4$ entsteht bei 0° (B., *C. r.* **124**, 773). — $ZrCl_4.4CH_5N$ (Matthews, *Am. Soc.* **20**, 826). — $ThCl_4.4CH_5N$ (M.). — $PbCl_4.4CH_5N$ (M.). — $AgCl.CH_5N$ (Jarry, *C. r.* **124**, 964; *A. ch.* [7] **17**, 376). — $AgBr.CH_5N$ (J.) — $AgJ.CH_5N$ (J.). — $2AgJ.CH_5N$ (J.).

*Salze (*S. 1117*) *$CH_3.NH_2.HCl$. Schmelzp.: 226—227° (Petit, Polonowsky, *Bl.* [3] **9**, 1013); 225—226° (Jarry, *C. r.* **124**, 964). Kp_{15}: 225—230° (unzersetzt) (Brochet, Cambier, *Bl.* [3] **13**, 536). — $(CH_3.NH_3)_2CdCl_4$. Tafelförmige Krystalle (Ragland, *Am.* **22**, 420). — $CH_3.NH_3.SnCl_3$. Prismatische Krystalle (Cook, *Am.* **22**, 437). — $(CH_3.NH_3)_2SnCl_6$. Krystallinische Kügelchen (C.). — *$CH_3.NH_3.AuCl_4$. Leitet man in die alkoholisch-ätherische Lösung Salzsäure ein, so fällt Methylaminchlorhydrat aus (Fenner, Tafel, *B.* **32**, 3228). — $CH_3.NH_3.CdBr_3$. Prismen (R.). — $(CH_3.NH_3)_2CdBr_4$. Undeutliche, tafelförmige Krystalle (R.). — $CH_3.NH_3.SnBr_3$. Rothe Nadeln (C.). — $(CH_3.NH_3)_2SnBr_6$. Kugelige Aggregate oder hexagonale Platten (C.). — Methylaminbromselenat $(CH_3.NH_3)_2SeBr_6$. *B.* Eine alkoholische Lösung von Methylaminbromhydrat wurde mit Selentetrabromid behandelt (Lenher, *Am. Soc.* **20**, 572). Rother Niederschlag. — $CH_3NH_2.HJ$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: ca. 220° unter Dunkelfärbung. Wenig zerfliesslich (Dunstan, Goulding, *Soc.* **71**, 579). — Das Bitartrat schmilzt bei 175°, dabei in Wasser und Methyltartrimid zerfallend (Ladenburg, *B.* **29**, 2711). — Saures, traubensaures Methylamin schmilzt bei 188° (Wende, *B.* **29**, 2719). — Pikrat $CH_3.NH_2.C_6H_3O_7N_3$. Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 207° (Delépine, *A. ch.* [7] **8**, 461); 215° (Ristenpart, *B.* **29**, 2530). 1 Thl. löst sich in 75 Thln. Wasser.

Lithiummethylammonium $NH_2(CH_3)Li$. *B.* Durch Einwirkung von Methylamin auf Lithium, welches auf — 20° abgekühlt ist (Moissan, *C. r.* **128**, 26). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, wird bei höherer Temperatur oder beim Evacuiren unter Abspaltung von Methylamin und metallischem Li zersetzt, löst sich in einem Gemisch von Aether und Methylamin mit blauer Farbe, reagirt heftig mit CCl_4, $CHCl_3$ und C_2H_5J, wird von Wasser unter Bildung von LiOH, H und Methylamin zersetzt.

Methylchloramin $CH_4NCl = CH_3.NHCl$. *B.* Beim Destilliren von salzsaurem Methylamin mit einer conc. Lösung von NaClO (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 318). — Sehr heftig riechendes Oel. Löslich in 8 Thln. Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.

***Methyldichloramin** $CH_3.NCl_2$ (*S. 1117*). *Darst.* Man destillirt ein Gemenge aus 30 g salzsaurem Methylamin mit 300 g Chlorkalk und destillirt dann das Product nochmals mit 75 g Chlorkalk (Bamberger, Renauld, *B.* **28**, 1683). — Mit $NH_3O.HCl$ und Holzgeist (+ Natriummethylat) entsteht Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491).

***Methylnitramin** $CH_4O_2N_2 = CH_3.N_2HO_2$ (*S. 1118*). *B.* Entsteht bei Einwirkung von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Nitroharnstoff (Spl. zu Bd. I, S. 1295). Aus asymm. Methylnitroharnstoff und wässerigem Ammoniak bei 100°. Beim Nitriren von Methylharnstoff (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 647). — *Darst.* Man kocht s-Dimethyldinitrooxamid (Hptw. Bd. I, S. 1365 u. Spl. dazu) mit 2 Mol.-Gew. Aetzbaryt, fällt freien Baryt durch CO_2 und dampft die Lösung ein. Der Rückstand wird mit der theoretischen Menge Schwefelsäure versetzt und das freie Methylnitramin in Aether aufgenommen (Franchimont, *R.* **13**, 313). Das Ammoniumsalz entsteht neben wenig Iminomethylnitrat $CH_3.O.N\ll^{NH}_{O}$ (?) (hygroskopisches Oel) beim Einleiten von NH_3-Gas in Methylnitrourethan (Spl. zu Bd. I, S. 1254), gelöst in Aether (Thiele, Lachman, *A.* **288**, 291). — Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether, sehr wenig in Ligroïn. Spec. Gew., Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373. $K = 3 \times 10^{-5}$ bei 0°, $= 8,6 \times 10^{-5}$ bei 40° (Hantzsch, *B.* **32**, 3072). Bei der Destillation entstehen N_2O, Methylalkohol, Dimethylnitramin und Dimethylisonitramin (S. 599). Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam und wässerigem Alkohol entsteht Diazomethan. Mit Zink und conc. Salzsäure entstehen Methylamin, wenig Hydrazin und Methylhydrazin (S. 623) (Thiele, Meyer, *B.* **29**, 962). Beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure erfolgt Zerlegung in Stickstoff und Holzgeist. Beim Behandeln der gekühlten wässerigen Lösung mit Natriumamalgam entstehen zunächst Methylamin und $NaNO_2$, dann entweicht Stickstoff. $KMnO_4$-Lösung entwickelt N_2O. Methylnitramin wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit festem Kali entweicht NH_3, und es entsteht Ameisensäure (von Erp, *B.* **29**, 475). Reagirt mit Kaliumnitrit der Hauptsache nach unter Bildung von Stickstoff, Methylalkohol und Kaliumnitrat (Franchimont, *R.* **16**, 226). Wird von Diazomethan in Dimethylnitramin übergeführt (D., v. P.). Beim Erhitzen mit β-Naphtol entweichen $^4/_5$ des Stickstoffes, und es wird β-Naphtolmethyläther gebildet (Franchimont, Umbgrove, *R.* **15**, 215). — Salze: Franchimont, *R.* **13**, 321. *$K.CH_3O_2N_2$. Schmelzp.: 220° (U., Fr., *R.* **15**, 198). — $Ba(CH_3O_2N_2)_2 + H_2O$. Perlmutterglänzende

Schuppen. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 2,1 Thle. wasserhaltigen Salzes und bei 21,3° fast das Doppelte. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Hg.\bar{A}_2$. *B.* Durch Digestion einer wässerigen Methylnitraminlösung mit frisch gefälltem gelben HgO (LEY, KISSEL, *B.* **32**, 1364). Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. Elektrische Leitfähigkeit: L., K. — $Co.\bar{A}_2$. Tiefpurpurfarben. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Tiefblaue Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Blättchen (aus heissem Wasser).

Aethyläther des Methylisonitramins s. *Aethyl-N-Methylisonitramin S. 602.*

Thionylmethylamin $CH_3.N:SO$. *B.* Beim Stehen eines mit 10 g stark gekühlten Methylamins versetzten Gemisches aus 45 g Thionylanilin (Hptw. Bd. II, S. 355) und 4 Vol. Toluol (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 187). — An der Luft rauchendes Oel. Kp: 58—59°. Wird durch Wasser in $CH_3.NH_2$ und SO_2 gespalten.

*Dimethylamin $C_2H_7N = (CH_3)_2NH$ (*S. 1118*). *B.* Neben Methylamin bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Phospham bei 225—250° (VIDAL, *C.* **1897** II, 517; D.R.P. 64 346; *Frdl.* III, 13). — *Darst.* Durch Reduction eines Gemisches von Formaldehyd + Methylamin mittels Zn-Staub + HCl (Höchster Farbw. D.R.P. 73 812; *Frdl.* III, 15). In einem 6—7 L. fassenden Kolben wird eine Lösung von 100 g NaOH in 4 L. Wasser fast zum Sieden erhitzt und hierzu auf einmal 75 g gepulvertes Nitrosodimethylanilin (Hptw. Bd. II, S. 329) und einige Zn-Spähne gefügt. Der Kolben ist mit einem aufgesetzten Kühler versehen, an dessen oberem Ende sich ein PÉLIGOT'sches U-Rohr mit 75—100 ccm conc. Salzsäure befindet. Das dort aufgefangene $(CH_3)_2NH$ wird durch NaOH in Freiheit gesetzt und nochmals von Salzsäure verschluckt (Ausbeute fast theoretisch). Das HCl-Salz mengt man in einem Rohr mit ungelöschtem Kalkpulver, legt Kalkstücke vor, worauf man aus einem Verbrennungsofen in eine eisgekühlte Vorlage destillirt (BORIS, MENSCHUTKIN, *Ж.* **30**, 244; *C.* **1898** II, 478; vgl. auch NORRIS, LAWS, *Am.* **20**, 54). Trennung von Methylamin und Trimethylamin: siehe Methylamin, S. 596.

Elektrisches Leitungsvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 776. Dimethylamin nimmt bei 0° direct 2 Atome Brom auf (REMSEN, NORRIS, *Am.* **18**, 94). Oxydation mit H_2O_2 liefert salpetrige Säure, Formaldehyd und Ameisensäure, aber anscheinend kein Dimethylhydroxylamin (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 1009). Das Nitrat liefert mit Essigsäureanhydrid das α-Dimethylnitramin (S. 599).

Hydrat $C_2H_7N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,8126 (HENRY, Privatmittheilung).

Quecksilberchlorid-Verbindung. $HgCl_2.NH(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 172° (HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 202).

Salze: *$C_2H_7N.HCl$. Schmelzp.: 171° (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 459). Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol. — $C_2H_7N.HCl.Br$ (NORRIS, LAWS, *Am.* **20**, 54). — $C_2H_7N.HCl.J$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 100° (N., L.). — $3C_2H_7N.HCl, 2SeOCl_2$ (N., *Am.* **20**, 490). — $C_2H_7N.HCl.SeO_2$ (N.). — $C_2H_8NCl.CdCl_2$. Prismen (RAGLAND, *Am.* **22**, 423). — $C_2H_8NCl.2CdCl_2$. Durchsichtige Krystalle (mit $2H_2O$) (R.). — $(C_2H_8NCl)_3.2CdCl_2$. Prismen (R.). — $C_2H_7N.HCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 197—198° (MÖRNER, *H.* **22**, 520). — *$C_2H_7N.HCl.2HgCl_2$. Schmelzp.: 233° (M.). — $C_2H_7N.HCl.SnCl_2$. Nadeln (COOK, *Am.* **22**, 438). — $C_2H_7N.HBr.Br$. Durch Behandlung von 10 g des Hydrobromids mit 8 g Brom, Lösen der Masse in Alkohol, Fällung mit Aether (N., L.). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_2H_7N.HBr.J$. Dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 98—99° (N., L.). — $3C_2H_7N.HBr, SeBr, 2SeBr_4$ (N.). — $2C_2H_7N.HBr, SeBr_4$ (N., LENHER, *Am. Soc.* **20**, 574). Rothe Krystalle. — $2(C_2H_7N.HBr_2).SeBr_4$ (N.). — $2(C_2H_7N.HBr_2).C_2H_7N.HBr.SeBr_4$ (N.). — $C_2H_7N.HBr.CdBr_2$ (RAGLAND). — $(C_2H_7N.HBr)_2CdBr_2$. Tafelförmige Krystalle (R.). — $C_2H_7N.HBr.4CdBr_2$. Kurze, dicke Krystalle (R.). — $C_2H_7N.HBr.SnBr_2$. Weisse Schuppen oder Federn (COOK). — $(C_2H_7N.HBr)_2SnBr_4$. Hexagonale Prismen (C.). — $C_2H_7N.HJ.J$. Durch Einleiten von trockenem Dimethylamin in eine ätherische Jodlösung (N., L.). Dunkles Oel. — $C_2H_7N.HJ.J_2$. Aus dem Hydrojodid durch Einwirkung von Jod in HJ-Lösung (N., L.). Lange Nadeln von dunkelblauem Stahlglanz. Schmelzp.: 97°. Löslich in Alkohol und Aether. — $C_2H_7N.HJ.CdJ_2$. Tafelförmige, kubische Krystalle (RAGLAND). — Pikrat $C_2H_7N.C_6H_3O_7N_3$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 155—156° (D.). 100 Thle. Wasser lösen 1,79 Thle.

Dimethylchloramin $C_2H_6NCl = (CH_3)_2NCl$. *B.* Beim Destilliren von salzsaurem Dimethylamin mit einer conc. Lösung von NaOCl (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 319). — Stechend riechendes Oel. Kp: 46°. D^0: 0,989.

*Nitrosodimethylamin $C_2H_6ON_2 = (CH_3)_2N.NO$. (*S. 1119*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214.

*Dimethylnitramin $C_2H_6O_2N_2$. a) *α-**Derivat** $(CH_3)_2N.NO_2$ (*S. 1119, Z. 24 v. u.*). *B.* Beim Stehen unter Umschütteln von 10 g Dimethylaminnitrat mit 20 g Essigsäureanhydrid (Bamberger, *B.* **28**, 402; B., Kirpal, *B.* **28**, 537). Man neutralisirt nahezu mit Natronlauge, übersättigt mit Soda und extrahirt mit Aether. — Entsteht neben dem β-Derivat (Dimethylisonitramin, s. u.) aus dem Silbersalze des Methylnitramins (S. 597) und CH_3J (Franchimont, Umbgrove, *R.* **15**, 219). Bei Einwirkung von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Methylnitramin (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 647). Durch Einwirkung von Diazomethan auf Nitramid, neben Dimethylisonitramin und einem Oel vom Kp: 110—115° (Heinke, *B.* **31**, 1395, 1397). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge von 5% in HNO_2, Ameisensäure, Methylamin, wenig Dimethylamin (van Erp, *R.* **14**, 51) und Holzgeist (Franchimont, van Erp, *R.* **14**, 247). Beim Erhitzen von 1 g Dimethylnitramin mit 4 g KOH und 5 Tropfen Wasser auf 190° entstehen: Methanal (S. 465), HNO_2 und Methylamin (v. E., *B.* **29**, 475).

b) β-**Derivat. Dimethylisonitramin** $CH_3.N:NO.OCH_3$(?). *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation von Methylnitramin (Franchimont, Umbgrove, *R.* **15**, 213). Entsteht auch neben dem α-Derivat aus dem Silbersalze des Methylnitramins und CH_3J (Fr., U.). — Flüssigkeit. Kp: 112°. D^{20}: 1,079. Wird von conc. Schwefelsäure lebhaft angegriffen. Erzeugt in einer essigsauren Lösung von α-Naphtylamin sofort eine Färbung (Unterschied vom α-Derivat). Beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge im Rohr auf 100° werden 4/5 des Stickstoffes frei, und es wird Methylalkohol gebildet.

Dithiodimethylamin $C_4H_{12}N_2S_2 = [(CH_3)_2N]_2S_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. S_2Cl_2, gelöst in absolutem Aether, in die gekühlte Lösung von 4 Mol.-Gew. $NH(CH_3)_2$ in trockenem Aether (Michaelis, Luxembourg, *B.* **28**, 166). Man destillirt die abfiltrirte Lösung im Vacuum. — Röthlichgelbe Flüssigkeit. Kp_{22}: 82—83°. Kp: 170—180° (nicht unzersetzt). Zerfällt mit Säuren in $NH(CH_3)_2$, SO_2 und Schwefel.

Dimethylthionaminsäure $(CH_3)_2NH.SO_2$. *B.* Aus Dimethylamin und SO_2 (Schumann, *Z. a. Ch.* **23**, 61). — Gelbe, krystallinische Masse.

Dimethylsulfaminsäure $(CH_3)_2N.SO_2.OH$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1177.*

Tetramethylsulfamid $[(CH_3)_2N]_2SO_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1178.*

*Trimethylamin $C_3H_9N = (CH_3)_3N$ (*S. 1119*). *V.* In den Pilzhyphen der Flechte Sticta fuliginosa (Dickson) (Zopf, *A.* **297**, 272). — *B.* Aus Fibrin durch Streptococcen (Emmerling, *B.* **30**, 1863). Beim Erhitzen von Salmiak mit überschüssiger Methanallösung (S. 465) (Brochet, Cambier, *Bl.* [3] **13**, 536). Findet sich in den Producten der Einwirkung von Methylalkohol auf Mg_3N_2 (Szarvasy, *B.* **30**, 306). Durch Reduction von Trimethyloxamin (S. 615) mit Zinkstaub (Hantzsch, Hilland, *B.* **31**, 2064; Dunstan, Goulding, *Soc.* **75**, 796). — Trennung von Ammoniak. Man kocht die gemischten Hydrochloride (1 Thl.) mit 5,5 Thln. absolutem Alkohol aus, destillirt die erhaltene filtrirte Lösung ab, und versetzt den Rückstand mit Aetznatron. Man fängt die entweichenden Gase in Wasser auf, neutralisirt die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol, der nur Trimethylaminsulfat aufnimmt (Fleeck, *Am. Soc.* **18**, 672). — Elektrisches Leitvermögen: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 298. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 777. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd entsteht Trimethyloxamin $(CH_3)_3NO$ (s. S. 615) (Dunstan, Goulding, *Soc.* **75**, 1005). Trimethylaminchlorhydrat wird durch Chromsäuregemisch nicht zersetzt (de Coninck, *C. r.* **128**, 682). Trimethylamin giebt mit Brom in ätherischer Lösung eine Verbindung $(CH_3)_3N.HBr.Br$ (gelbe Nadeln). Dagegen entsteht mit Jod die Verbindung $(CH_3)_3N.J_2$ (s. u.) (Norris, *Am.* **20**, 51).

Quecksilberchlorid-Verbindung: $3HgCl_2.2N(CH_3)_3$ (Hofmann, Marburg, *A.* **305**, 203.

Salze: *Salzsaures Trimethylamin schmilzt bei 271—275° (unter Zersetzung) (Delépine, *A. ch.* [7] **8**, 451; vgl. Brochet, Cambier, *Bl.* [3] **13**, 537). — $(CH_3)_3N.HCl.SeOCl_2$ (Norris, *Am.* **20**, 490). — $2(CH_3)_3N.HCl.SeOCl_2.SeO_2.H_2O$ (N.). — *$(CH_3)_3N.HCl.CdCl_2$. Monokline Prismen (Ragland, *Am.* **22**, 428). — $([CH_3]_3N.HCl)_3.2CdCl_2$. Prismen mit schiefen Enden (R.). — *$N(CH_3)_3.HCl.2HgCl_2$. Schmelzp.: 112° (Mörner, *H.* **22**, 520). — $(CH_3)_3N.HCl.SnCl_2$. Dreieckige Platten (Cook, *Am.* **22**, 439). — *$[N(CH_3)_3.HCl]_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 242—243° (unter Zersetzung) (Willstätter, *B.* **28**, 3287). — *$N(CH_3)_3.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: gegen 250° (unter Zersetzung) (Willstätter). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $N(CH_3)_3.HBr.Br$. Beim Erwärmen einer Lösung von $N(CH_3)_3.HBr$ mit 1 Mol.-Gew. Brom (Remsen, Norris, *Am.* **18**, 91; Norris, *Am.* **20**, 51). Prismatische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Aether. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $2(CH_3)_3N.HBr.SeBr_4$ (N., Lenher, *Am. Soc.* **20**,

574). Rothes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol). — $2(CH_3)_3N.HBr.SeBr_4.SeOBr_2$ (N.). — $2[(CH_3)_3N.HBr_2].SeBr_4$ (N.). — $2[(CH_3)_3N.HBr_2].(CH_3)_3N.HBr.SeBr_4$ (N.). — $3[(CH_3)_3N.HBr].2CdBr_2$. Durchsichtige Prismen (R.). — $2[(CH_3)_3N.HBr].SnBr_4$ (Cook). — $N(CH_3)_3.J_2$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Eingiessen von Trimethylamin in eine alkoholische Jodlösung (R., N.). Schmelzp.: 66° (Delépine, *A. ch.* [7] **8**, 452). Durch verdünnte Salzsäure wird sofort alles Jod ausgeschieden. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol entsteht $C_3H_9N.HJ$. — $N(CH_3)_3.HJ$. Schmelzp.: gegen 260° (unter Zersetzung) (Delépine, *A. ch.* [7] **8**, 453). — *$N(CH_3)_3.HJ.J_4$. Niederschlag, aus bläulichgrauen Tafeln bestehend. Schmelzp.: 65° (Delépine). — $(CH_3)_3N.HCl.J$. Aus Jodmonochlorid in Chloroform und Trimethylamin in Alkohol (Norris, Smalley, *Am.* **20**, 58). Dunkelrothbraune Nadeln. Schmelzp.: 84°. Spaltet mit Wasser Jod ab. — *$C_3H_9N.ClJ.HCl$ giebt mit Soda die Verbindung $C_3H_9N.J_2$ (N., *Am.*, **20**, 51). — $(CH_3)_3N.HCl.JCl_2$. Aus Jodtrichlorid und Trimethylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte (N., S.). Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 168°. Durch Wasser zersetzt. — $(CH_3)_3N.HBr.J$. Aus Jodbromid in Chloroform und Trimethylamin in Alkohol neben dem Hydrobromid (N., S.). Kastanienbraune Nadeln. Schmelzp.: 89°. — $(CH_3)_3N.HJ.CdJ_2$. Würfelförmige Krystalle (Ragland). — $2[(CH_3)_3N.HJ].CdJ_2$. Rhombische Prismen (R.). — Trimethylaminsalz der Ueberchromsäure. *B.* Man lässt 2—3 g reines Trimethylamin in $^3/_4$ L. ätherische Ueberchromsäurelösung einfliessen (Wiede, *B.* **31**, 3141). Leichtes, schwarzes Krystallpulver. Sehr explosiv.

Trimethylamin bildet mit Ameisensäure und Essigsäure die folgenden Producte, welche ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung sieden, aber im Dampfzustand völlig dissociirt sind: Formiat $5CH_2O_2.2(CH_3)_3N$. Kp_{16}: 95,5°. $Kp_{749,5}$: 178,5—180°. — Acetat $(C_2H_4O_2)_4.(CH_3)_3N$. Kp_{37}: 80—81°. Kp_{755}: 154° (André, *C. r.* **126**, 1107).

Pikrat $N(CH_3)_3.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 216° (D.). 100 Thle. Wasser lösen 1,3 Thl. — Pikrolonat $C_3H_9N.C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe, rhombische Täfelchen vom Zersetzungspunkt: 252°.

***Tetramethylammoniumjodid** $C_4H_{12}NJ = (CH_3)_4NJ$ (*S. 1120*). *B.* Beim Erhitzen von Trimethylazoniumjodid (S. 624) mit CH_3J auf 125—130° (Harries, Haga, *B.* **31**, 59). Das Bromid entsteht durch Erhitzen von Acetonyl-Trimethylammoniumbromid (Spl. zu Bd. I, S. 1231) auf 195—200° (Brendler, Tafel, *B.* **31**, 2684). — Das Jodid löst sich in flüssiger SO_2 mit gelber Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssiger SO_2 und in Wasser von 0°: Walden, *B.* **32**, 2864. Leitfähigkeit der Lösungen in Aceton: Carrara, *G.* **27** I, 207. Elektrische Leitfähigkeit des *Tetramethyliumhydrates (*S. 1121*): Bredig, *Ch. Ph.* **13**, 299. — $C_4H_{12}NCdCl_3$. Hexagonale Prismen (King, Ragland, *Am.* **22**, 431). — $C_4H_{12}NSnCl_3$. Nadeln (Cook, *Am.* **22**, 439). — $(C_4H_{12}N)_2SnCl_6$ (C.). — $C_4H_{12}NCdBr_3$. Hexagonale Prismen (Ragland). — $(C_4H_{12}N)_2CdBr_4$. Rhombische Prismen (R.). — $C_4H_{12}NCdJ_3$. Krystallinische Körner (R.). — $(C_4H_{12}N)_2CdJ_4$. Weisse, federförmige Krystalle (R.). — $(C_4H_{12}N)_4Pb_3J_{10}$. Seideartige, stark doppeltbrechende Prismen (Mosnier, *A. ch.* [7] **12**, 385). — $N_3(CH_3)_{11}HBi_2J_7$. *B.* Aus Tetramethylammoniumjodid und Jodwismuthjodkaliumlösung (Prescott, *Am. Soc.* **20**, 97). Orangegelber Niederschlag. Hexagonale Krystalle aus Salzsäure. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol. — Tetramethylammoniumsalz der Ueberchromsäure $CrO_5N(CH_3)_4$. *Darst.* In ca. $^1/_2$ L. gekühlter ätherischer Ueberchromsäurelösung werden ca. 10 ccm einer 10%igen wässerigen Lösung von reinem Tetramethylammoniumhydroxyd eingegossen (Wiede, *B.* **31**, 3140). Dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag. $AgNO_3$ und $BaCl_2$ setzen Ueberchromsäureanhydrid in Freiheit unter Fällung der betreffenden Oxyde.

***Jodmethyltrimethyliumjodid** $(CH_2J)N(CH_3)_3J$ (*S. 1121*). Elektrisches Leitvermögen der Base $CH_2J.N(CH_3)_3.OH$: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 300.

2. *Aethylamin $C_2H_7N = C_2H_5.NH_2$ (*S. 1122*). *B.* Durch Einwirkung von Na in siedendem Amylalkohol auf Acetamid (Guerbet, *C. r.* **129**, 62; *Bl.* [3] **21**, 778). Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Phospham bei 225—250°, neben Diäthylamin (Vidal, D.R.P. 64346, *Frdl.* III, 13). Aus Aldehyd-Ammoniak (S. 472) mit Zinkfeile und Salzsäure in der Kälte (Trillat, Fayollat, *Bl.* [3] **11**, 24; Jean, *Bl.* [3] **13**, 474; vgl. auch Höchster Farbwerke, D.R.P. 73812; *Frdl.* III, 15). Durch elektrolytische Reduction von Nitroäthan (S. 61) in schwefelsaurer Lösung bei 70—75° (Pierron, *Bl.* [3] **21**, 784). — Schmelzp.: −85,2°. Kp: +19—20° (Ladenburg, Krügel, *B.* **32**, 1821). Elektrisches Leitungsvermögen: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 295. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 777. Mit SCl_2 + Ligroïn entsteht die Verbindung $(S:N.C_2H_5)_4$ (S. 603) (Lengfeld, Stieglitz, *B.* **28**, 2742). Beim Erhitzen von saurem, oxalsaurem Aethylamin bis auf 260° entstehen symmetrisches Diäthyloxamid (Hptw. Bd. I,

S. 1365) und Aethylformamid (Hptw. Bd. I, S. 1235((HOLLEMAN, R. 13, 416). — Hydrat $C_2H_7N + H_2O$. Flüssig. $D^{13,9}$: 0,8512 (HENRY, Privatmittheilung).

Verbindungen des Aethylamins mit Chloriden und Bromiden. $C_2H_7N.LiCl$ (BONNEFOI, C. r. **129**, 1257). — $(C_2H_7N)_2.LiCl$ (B.). — $(C_2H_7N)_3.LiCl$ (B.). — $(C_2H_7N)_2.HgCl_2 = Hg[N(C_2H_5)H_2]_2Cl_2$ (äthylirter „schmelzbarer Präcipitat“). *B.* Durch Zusatz von Aethylamin zu schwach salzsaurer $HgCl_2$-Lösung bis zu schwach alkalischer Reaction. Aus alkoholischer $HgCl_2$-Lösung durch Aethylamin (K. A. HOFMANN, MARBURG, A. **305**, 200). Weisse Blättchen. Schmelzp.: 185° (unter Zersetzung). — $ZrCl_4.4C_2H_7N$ (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 827, 841). — $ZrBr_4.4C_2H_7N$ (M.). — $ThCl_4.4C_2H_7N$ (M.). — $ThBr_4.4C_2H_7N$ (M.). — $PbCl_4.4C_2H_7N$ (M.).

*Salze (*S. 1122—1123*) $*C_2H_5NH_2.HCl$. $D^{21}{}_4$: 1,2045. Löslich in 0,42 Thln. Wasser bei 17° (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 513). — $C_2H_5.NH_2.HCl.SnCl_2$. Weisse Nadeln (COOK, *Am.* **22**, 440). — $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2SnCl_4$ (C.). — $*(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzpunkt: 218° (unter Zersetzung) (DIEPOLDER, B. **31**, 497). — $(C_2H_5NH_2.HBr)_2SeBr_4$. Hexagonale, rothe Prismen (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 573). — $C_2H_5.NH_2.HBr.SnBr_2$. Nadeln (C.). — $(C_2H_5NH_2.HBr)_2.SnBr_4$. Hellgelbe, prismatische oder pyramidale Krystalle (C.).

Aethylaminoxalessigester $C_8H_{12}O_5.C_2H_5NH_2$. *Darst.* Gleiche Moleküle Oxalessigester und Monäthylamin werden in 30%igen ätherischen Lösungen unter Kühlung gemischt (W. WISLICENUS, BECKH, A. **295**, 354). Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 107°. Leicht löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren oder Kochen in alkoholischer Lösung in Aethylamin-Oxalcitronensäurelactonester (S. 449) über. — Saures, traubensaures Aethylamin. Schmelzp.: 142—143° (WENDE, B. **29**, 2720). — Pikrat $C_2H_7N.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 66,7 Thln. Wasser und in 30,7 Thln. Alkohol (von 95%) (SMOLKA, *M.* **6**, 917).

Kaliumäthylamid $C_2H_5.NHK$. *B.* Durch gelindes Erhitzen von Kalium in Aethylamingas (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 463). — Grauweisse, feste Masse, schmilzt zwischen 200° und 300° zu grünlicher Flüssigkeit.

Aethylchloramin $C_2H_6NCl = C_2H_5.NHCl$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von $NH_2.C_2H_5.HCl$ und NaOCl (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 319). — Sehr stechend riechendes Oel. D^0: 1,067. Beim Erhitzen entsteht salzsaures Aethylamin.

***Aethyldichloramin** $C_2H_5.NCl_2$ (*S. 1124*). Zur *Darst.* s.: PALOMAA, B. **32**, 3343; TSCHERNIAC, B. **32**, 3582. — Liefert mit Aethylamin Aethyldiäthylidendiamin $C_6H_{14}N_2$ (S. 634) (LIPPMANN, REGENSDORFER, B. **30**, 2053).

* **2-(β)-Bromäthylamin** $C_2H_6NBr = NH_2.CH_2.CH_2Br$ (*S. 1124*). *Darst.* Das Hydrobromid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 170° von 50 g Bromäthylphtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1799) mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 25 ccm Eisessig (GABRIEL, STELZNER, B. **28**, 2929). — Liefert beim Stehen mit Kalilauge von 33% Dimethylenimin (S. 617).

* **Aethylnitramin** $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5.NH.NO_2$ (*S. 1124, Z. 12 v. u.*). *Darst.* Aus Diäthyldinitrooxamid (Spl. zu Bd. I, S. 1365) und NH_3 (UMBGROVE, FRANCHIMONT, R. **16**, 388). — Farblose Flüssigkeit. Schmelzp.: + 6°. D^{15}: 1,1675. Nicht flüchtig. Sauer reagirend. Liefert zwei Reihen von Alkylderivaten.

Salze: $Li.C_2H_5O_2N_2(+H_2O?)$. Zersetzt sich bei 247—252°. — $Na.C_2H_5O_2N_2$. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $K.C_2H_5O_2N_2$. Blättchen aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2$. Schmelzp.: 228°. Explodirt bei höherer Temperatur. — $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Schön ausgebildete Krystalle, die sich bei 230° zersetzen. — $Hg(C_2H_5O_2N_2)_2$. Explosiv. — $Co(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Gut ausgebildete, gelbbraune Krystalle, die bei 50—60° unter Wasserverlust purpurfarben werden. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. — Das Kupfersalz ist wenig beständig, zersetzt sich beim Erwärmen seiner Lösung und explodirt beim Erhitzen.

* **2-Jodäthyltrimethyliumjodid** $C_5H_{13}NJ_2 = CH_2J.CH_2.N(CH_3)_3J$ (*S. 1125*). *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Dimethylenimin (S. 617) und CH_3J in Holzgeist (GABRIEL, STELZNER, B. **28**, 2931). — Flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234—240° (unter Zersetzung).

Aethylmethylnitramin $C_3H_8O_2N_2 = CH_3.N(NO_2)C_2H_5$. *B.* Aus Methylnitramin (S. 597), alkoholischem Kali und C_2H_5Br (FRANCHIMONT, R. **13**, 327). Aus Kalium-Aethylnitramin (s. o.) und Jodmethyl (UMBGROVE, FR., R. **16**, 394). — Schmelzp.: — 30°. $Kp_{763,5}$: 195,8°. Kp_{23}: 90,5°. D^{15}: 1,1012. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Aethylamin, HNO_2 und Ameisensäure.

Methyl-N-Aethyl-Isonitramin $C_3H_8O_2N_2 = C_2H_5.N_2O.O.CH_3$. *B.* Aus Silberäthylnitramin und Jodmethyl (neben wenig normalem Methyläthylnitramin) (UMBGROVE, FRANCHIMONT, R. **16**, 397, 409). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 36—38°. D^{15}: 1,0415. Wird durch KOH bei 100° zersetzt unter Bildung von Methylalkohol, Stickstoff und Aethanal.

Aethyl-N-Methyl-Isonitramin $C_3H_8O_2N_2 = CH_3.N_2O.O.C_2H_5$. *B.* Aus Silbermethylnitramin und Jodäthyl (neben einer Verbindung vom Schmelzp.: 6° und Aethylmethylnitramin) (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 400). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{16}: 35°. D^{15}: 1,044. Zerfällt durch KOH bei 100° im Rohre in Stickstoff, Aethylalkohol, Methylalkohol und Ameisensäure (die beiden letzteren sind als Umwandlungsproducte des primär gebildeten Formaldehyds anzusehen).

***Diäthylamin** $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$ (*S. 1125*). *B.* Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Phospham bei 225—250°, neben Aethylamin (VIDAL, D.R.P. 64346; *Frdl.* III, 13). — *Darst.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-Diäthylamid (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit Chlorsulfonsäure auf 130—150° (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* 31, 3263). Durch Auflösung von 50 g Diäthylanilin in 148 g Salzsäure (D: 1,12), verdünnt mit 75 ccm Wasser, Nitrosirung mit 32 g $NaNO_2$ in 50 ccm Wasser und langsame Zugabe der Lösung zu einer am Rückflusskühler siedenden Lösung von 85 g NaOH in 2 L. Wasser. Ausbeute 75% (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 60). — Diäthylamin ist in flüssigem SO_2 leicht löslich, mit gelber Farbe (WALDEN, *B.* 32, 2864). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitungsvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297. Mit SCl_2 entsteht N-Thiodiäthylamin $S[N(C_2H_5)_2]_2$ (S. 603). Wasserstoffsuperoxyd oxydirt zu $\beta\beta$-Diäthylhydroxylamin (S. 615) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1009). — Hydrat $C_4H_{11}N + H_2O$. Dickes Oel. $D^{13,9}$: 0,7544 (HENRY, Privatmittheilung).

*Diäthylaminchlorhydrat $(C_2H_5)_2NH_2Cl$. $D^{21}{}_4$: 1,0475 (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* 24, 514). Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol: WALKER, HAMBLY, *Soc.* 71, 61. Verhalten gegen alkalische Alkalihypochloritlösungen: DE CONINCK, *C. r.* 126, 1042. — $(C_2H_5)_2NH.HCl.6HgCl_2$ (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2292). — $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2.PbCl_4$ (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* 22, 191). — $(C_2H_5)_2NH.HBr.Br$. *B.* Aus dem Amin durch Brom in ätherischer Lösung oder aus dem Hydrobromid durch Brom. Rothgelbe Nadeln (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 60).

Diäthylaminoxalessigester $C_8H_{12}O_5.(C_2H_5)_2NH$. Krystalle. Schmelzp.: 109°. Sehr beständig; kann unverändert aufbewahrt werden, geht aber in siedender alkoholischer Lösung leicht in Diäthylaminoxalcitronensäurelactonester über (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* 295, 355). — Diäthylaminoxalcitronensäurelactonester $C_{14}H_{18}O_9.(C_2H_5)_2NH$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Diäthylaminoxalessigester in der 20—25 fachen Menge Alkohol (W., B.). — Feine Nädelchen aus Alkohol und Aether. Schmelzp.: 126°.

Diäthylchloramin $C_4H_{10}NCl = (C_2H_5)_2NCl$. Stechend riechendes Oel. Kp: 91°. D^0: 0,943 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 320). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von $NH(C_2H_5)_2.HCl$.

Dibromdiäthylamin $C_4H_9NBr_2 = NH(CH_2.CH_2Br)_2$. *B.* Aus Iminoäthylphenyläther (Hptw. Bd. II, S. 653) durch 6 stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 150° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 810). — Mittels KOH gelingt es nicht, das Brom durch (OH) zu ersetzen; dagegen führt längeres Digeriren mit $AgNO_3$ zum Diäthylolamin-Nitrat (Spl. zu Bd. I, S. 1172). — $(C_4H_9NBr_2)_2.H_2PtCl_6$. Lange, orangerothe Nadeln; sintern bei 209°; schmelzen bei 222°. — $C_4H_9NBr_2.HBr$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. Schmelzp.: 199—200°. — $3C_4H_{10}NBr_2J.2Bi_2J_3$. Rubinrothe, abgeflachte Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. — Pikrat $C_4H_9NBr_2.C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 128°.

***Nitrosodiäthylin** $C_4H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N.NO$ (*S. 1126*). *B.* Aus Aethylamin und NOCl in ätherischer Lösung bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Ж.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214.

***Diäthylnitramin** $C_4H_{10}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N.NO_2$ (*S. 1126, Z. 28 v. o.*). *B.* Aus Kalium-Aethylnitramin (S. 601) und Jodäthyl (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 396). — Kp_{16}: 93°. D^{15}: 1,057. Wird durch KOH bei 150—160° unter Bildung von Aethylamin, salpetriger Säure und wahrscheinlich Aethanal zersetzt, während siedende, verdünnte Kalilauge kaum angreift.

Diäthylisonitramin $C_4H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus Silber-Aethylnitramin und Jodäthyl (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 399). — Kp_{18}: 46—50°. D^{15}: 1,000. Wird durch KOH bei 100° zersetzt unter Bildung von Aethylalkohol, Stickstoff und Aethanal.

***Diäthylmethylamin** $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2N(CH_3)$ (*S. 1126*). Elektrisches Leitvermögen K = 0,027 (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 299).

***Triäthylamin** $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$ (*S. 1126*). Gegenseitige Löslichkeit von Triäthylamin und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* 26, 459. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 298. Geschwindigkeit der Reaction mit Jodäthyl und Bromäthyl: DE HEMPTINNE, BEKAERT, *C.* 1899 I, 329. Das

Bromid $N(C_2H_5)_3.Br_2$ reagirt mit Zinkäthyl nach der Gleichung: $(C_2H_5)_3NBr_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_3N + C_2H_5Br + C_2H_5.ZnBr$ (LACHMANN, *Am.* 18, 373). — Hydrat $C_6H_{15}N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,7295 (HENRY, Privatmittheilung). Sehr wenig löslich in Wasser.

Chlorhydrat. $D^{21}{}_4$: 1,06885. 1 Thl. Wasser löst ca. 1,5 Thle. Salz (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 516). — $[(C_2H_5)_3N.HCl]_2.CeCl_4$. *B.* Durch Lösen von CeO_2 in methylalkoholischer Salzsäure und Zusatz von $(C_2H_5)_3N.HCl$ (KOPPEL, *Z. a. Ch.* **18**, 309). Gelber, krystallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser unter Cl-Entwickelung zersetzt. — $[(C_2H_5)_3N.HBr]_2SnBr_4$. Rhombische Platten (COOK, *Am.* **22**, 445). — $(C_2H_5)_3N.HJ.J_2$ (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* **21**, 504). Oel.

Triäthylaminoxalcitronensäurelactonester $C_{14}H_{18}O_9(C_2H_5)_3N$. *B.* Molekulare Mengen Oxalessigester (S. 372) und Triäthylamin werden in ätherischer Lösung unter guter Kühlung gemischt, wobei die Verbindung als stark lichtbrechendes Oel ausfällt. Lässt man das Oel bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung 1 Tag stehen, so scheidet sich dieselbe Verbindung in Krystallen, Schmelzp.: 64°, ab (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 359). — **Triäthylamindioxalbernsteinsäurelactonester** $C_{14}H_{16}O_9.(C_2H_5)_3N$. Bildet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen ätherischer Lösungen von $(C_2H_5)_3N$ und Dioxalbernsteinsäurelactonester (S. 450) (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 362). — Schmelzp.: 80—82°. Löslich in Wasser.

***Triäthylaminoxyd** $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_3NO$ (*S. 1127*). *B.* {Aus Nitroäthan und Zinkäthyl (BEWAD, ...)}; vgl. auch LACHMANN, *B.* **32**, 27. — *Darst.*: L., *B.* **33**, 1031. — Kp_{753}: 157—158° (corr.). Giebt mit Natriumnitrit sofort Stickoxyd. Reagirt heftig mit Jodmethyl; mässigt man die Reaction, so entsteht unter Abscheidung von Jod jodwasserstoffsaures Triäthylamin. — *Ueber eine isomere Verbindung s. Triäthyloxamin S. 615.*

***Teträthyliumhydrat** $(C_2H_5)_4N.OH$ (*S. 1127*). — $(C_2H_5)_4N.Cl$. $D^{21}{}_4$: 1,0801 (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 517). — $(C_2H_5)_4N.Cl + 6HgCl_2$. Schmelzp.: 220—225°. Weisses Pulver (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2291). — $[(C_2H_5)_4NCl]_2.5CuCl_2$. Tief rubinrothe Prismen (MEYERHOFFER, *M.* **14**, 165). — $[(C_2H_5)_4NBr]_2SeBr_4$. Hexagonale Tafeln (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 574). — *$(C_2H_5)_4NJ$. Löst sich in flüssigem SO_2 mit gelber Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem SO_2 und in Wasser von 0°: WALDEN, *B.* **32**, 2864. Leitfähigkeit der Lösungen in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207. — $4(C_2H_5)_4N.J + 3PbJ_2$. Weisse, mikroskopische Stäbchen. Wird durch Wasser nicht zersetzt (MOSNIER, *A. ch.* [7] **12**, 386). — $(C_2H_5)_4N.CN + 2Hg(CN)_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ST., *B.* **31**, 2289).

N-Thiodiäthylamin $C_8H_{20}N_2S = [(C_2H_5)_2N]_2.S$. *B.* Durch Einwirkung von SCl_2 auf Diäthylamin in alkoholischer oder Ligroïn-Lösung unter Kühlung (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* **28**, 575; MICHAELIS, *B.* **28**, 1016). — Flüssigkeit. Kp: ca. 190° unter geringer Zersetzung (L., ST.). Kp_{15}: 84—86° (M.). Löslich in Säuren. Zerfällt beim Stehen mit Säuren in $(C_2H_5)_2NH$, Schwefel und SO_2. Wird von Wasser und Alkalien kaum verändert.

Dithiodiäthylamin $C_8H_{20}N_2S_2 = [(C_2H_5)_2N]_2S_2$. *B.* Analog dem Dithiodimethylamin (S. 599) (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **28**, 166). — Lichtgelbe Flüssigkeit. Kp_{20}: 137° bis 138°. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in $NH(C_2H_5)_2$, SO_2 u. s. w.

Verbindung $(S:NC_2H_5)_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 7,5 g frisch bereitetem SCl_2, gelöst in 25 g Ligroïn, in die Lösung von 10 g Aethylamin in 150 g wasserfreiem Ligroïn (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* **28**, 2742). — Hellgelbes, unangenehm riechendes Oel. Zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum.

Aethylthionaminsäure $C_2H_7O_2NS = C_2H_5.NH_2.SO_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem SO_2 in eine ätherische Lösung von Aethylamin (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 192). — Weisser Niederschlag. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Durch Einwirkung von SO_2 auf wasserfreies Aethylamin erhielt SCHUMANN (*Z. a. Ch.* **23**, 58) gelbe, schuppige Krystalle von der gleichen Zusammensetzung.

***Thionyläthylamin** $C_2H_5N:SO$ (*S. 1128*) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 188). Raucht an der Luft.

N-Thionyldiäthylamin $C_8H_{20}ON_2S = [(C_2H_5)_2N]_2SO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. $SOCl_2$ und 4 Mol.-Gew. Diäthylamin, in ätherischer Lösung (MICHAELIS, *B.* **28**, 1016). — Flüssigkeit. Kp_{27-28}: 118°. D^{15}: 0,9854. Zerfällt mit Wasser und verdünnten Alkalien allmählich, mit Säuren sofort in SO_2 und Diäthylamin.

Aethylsulfaminsäure $C_2H_5.NH.SO_2OH$, **Diäthylsulfaminsäure** $(C_2H_5)_2N.SO_2.OH$ und **Anhydrotriäthylsulfaminsäure** $(C_2H_5)_3N{<}\overset{SO_2}{\underset{O}{:}}$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1178.*

Diäthylaminochlorphosphin $C_4H_{10}NCl_2P = (C_2H_5)_2N.PCl_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 10 g Diäthylamin in etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_3, unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 711). — Flüssigkeit. Kp: 189°. Kp_{14}: 72—75°. D^{15}: 1,196.

Diäthylaminoxychlorphosphin $C_4H_{10}ONCl_2P = (C_2H_5)_2N.POCl_2$. *B.* Durch Vermischen der ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit $POCl_3$ (+ Aether), unter Kühlung (M., L., *B.* **29**, 712). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 100°.

Diäthylaminthiochlorphosphin $C_4H_{10}NCl_2SP = (C_2H_5)_2N.PSCl_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ auf 100° (M., L., *B.* **29**, 713). — Intensiv campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 100°. D^{15}: 1,105. Unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diäthylaminchlorborin $(C_2H_5)_2N.BoCl_2$. *B.* Beim Eintragen von Diäthylamin in $BoCl_3$ (Michaelis, Luxembourg, *B.* **29**, 715). — An der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 140—144°. Wird durch Wasser sofort zersetzt in $Bo(OH)_3$ und $(C_2H_5)_2NH.HCl$.

Siliciumteträthylamin $Si(NH.C_2H_5)_4$. *B.* Die Ligroïn-Lösungen von Siliciumtetrachlorid und Aethylamin werden unter Kühlung vereinigt und die filtrirte Flüssigkeit verdampft (Lengfeld, *Am.* **21**, 536). — Farbloses Oel. Kp_{20}: 102°. Löslich in den meisten organischen Solventien. Wird durch Wasser zersetzt.

Diäthylaminochlorsilicin $(C_2H_5)_2N.SiCl_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ (+ Aether) (Michaelis, Luxembourg, *B.* **29**, 714). — Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp_{80}: 104°.

Molybdänyläthylamin $C_2H_7NMoO_3 + {}^1/_2 H_2O = OH.MoO_2.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin und Molybdänylchlorid, in Gegenwart von $CHCl_3$ (Fleck, Smith, *Z. a. Ch.* **7**, 353). — Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3. *Propylamine C_3H_9N (*S. 1128—1131*).

1) ****Normalpropylamin, 1-Aminopropan*** $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1128—1130*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214; Eykman, *R.* **12**, 274. Elektrisches Leitvermögen: Bredig, *Ph. Ch.* 13, 295. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: Berthelot, *C. r.* **126**, 778. — Hydrat $C_3H_9N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,8019 (Henry, Privatmittheilung). Mischbar mit Wasser. — Verbindungen mit Metallchloriden: $ZrCl_4.4C_3H_9N$. — $ThCl_4.4C_3H_9N$. — $PbCl_4.4C_3H_9N$ (Matthews, *Am. Soc.* **20**, 829). — Saures traubensaures Propylamin. Schmelzp.: 147° (Wende, *B.* **29**, 2720). — Pikrat $C_3H_9N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 135° (Chancel, *Bl.* [3] **7**, 406).

β-Chlorpropylamin $C_3H_8NCl = CH_3.CHCl.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Abdampfen von 1-Aminopropen (S. 617) mit Salzsäure (Gabriel, Hirsch, *B.* **29**, 2750). — Pikrat $C_3H_8NCl.C_6H_3O_7N_3$. Rhomben aus heissem Wasser. Schmelzp.: 158°.

***γ-Chlorpropylamin** $C_3H_8NCl = Cl.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1128*). *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfotrimethylenimid (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit 25%iger Salzsäure auf 150° (Howard, Marckwald, *B.* **32**, 2031). — Pikrat $C_3H_8NCl.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 139° (Lohmann, *B.* **24**, 2637).

***Propylchloramin** $C_3H_8NCl = C_3H_7.NHCl$ (*S. 1128*). D^0: 1,021. Nicht destillirbar (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 321).

***Propyldichloramin** $C_3H_7.NCl_2$ (*S. 1128*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214.

Brompropylamin** C_3H_8NBr. a) ****2-(β)-Brompropylamin $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$ (*S. 1129*). *B.* Beim Verdunsten von 1-Aminopropen (S. 617) mit Bromwasserstoffsäure (Gabriel, Hirsch, *B.* **29**, 2750). — *Darst.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 150 g Allylsenföl (Hptw. Bd. I, S. 1283) mit 300 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), Filtriren und 4-stdg. Erhitzen des bei 0° mit HBr gesättigten Filtrates auf 100° (Uedinck, *B.* **30**, 1125; **32**, 967). — Beim Erwärmen mit Kali entstehen 1-Aminopropen und polymeres Aminopropen.

Jodpropylamin C_3H_8NJ. a) ***2-(β)-Jodpropylamin*** $CH_3.CHJ.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Abdampfen von 1-Aminopropen (S. 617) mit Jodwasserstoffsäure (Gabriel, Hirsch, *B.* **29**, 2750). — Pikrat $C_3H_8JN.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 150°.

b) ***3-(γ)-Jodpropylamin*** $JCH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim 3-stdg. Kochen von γ-Jodpropylphtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1802) mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (Fränkel, *B.* **30**, 2506). — Hellgelbes, schweres Oel. Zersetzt sich leicht. — $(C_3H_8NJ.HCl)_2.PtCl_4$. Täfelchen. — $C_3H_8NJ.HJ$. Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_3H_8NJ.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 134—135°.

***Propylnitramin** $C_3H_8O_2N_2 = C_3H_7.N_2HO_2$ (*S. 1129*). *B.* Gut gepulvertes Dipropyldinitrooxamid (Spl. zu Bd. I, S. 1366) wird in eine starke wässerige Lösung von NH_3 eingetragen, und das entstandene NH_4-Salz des Propylnitramins durch H_2SO_4 zerlegt (Umbgrove, Franchimont, *R.* **17**, 272). — Farblose Flüssigkeit. Schmelzp.: —21°. D^{15}: 1,1046. Bei der Einwirkung von C_2H_5J auf die Ag-Verbindung des Propylnitramins

in Gegenwart von trockenem Aether entsteht ein Gemisch, welches a) das normale Aethylpropylnitramin, b) das Aethylpropylisonitramin und c) wahrscheinlich ein drittes Isomeres enthält, das sich bald in Wasser, Stickstoff, Acetaldehyd und Propionaldehyd zersetzt.

Methylpropylamin $C_4H_{11}N = CH_3.NH.C_3H_7$. *B.* Beim Destilliren von 60 g rohem, salzsaurem Nitroso-Methylpropylanilin (Spl. zu Bd. II, S. 335) mit $2^1/_2$ L. Wasser und 200 g NaOH (STÖRMER, LEPEL, *B.* **29**, 2113). Man stellt das Hydrochlorid durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung dar und zersetzt es durch Destilliren mit KOH und wenig Wasser. — Flüssig. Kp: 62—64°. D^{17}: 0,7204. Riecht fischartig. — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol. — $C_4H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Lange, gelbe Nadeln.

Methylpropylnitrosamin $C_4H_{10}ON_2 = CH_3.N(NO).C_3H_7$. *B.* Aus salzsaurem Methylpropylamin, gelöst in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, und überschüssiger $NaNO_2$-Lösung (ST., L., *B.* **29**, 2115). — Gelbe, campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 175—176°.

Methyl-Dibrompropylamin $C_4H_9NBr_2 = (C_3H_5Br_2)NH(CH_3)$. *B.* Durch Addition von Br an Methylallylamin (S. 618) (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 619). — $(C_4H_{10}NClBr_2)_2.PtCl_4$. — $(C_4H_{10}NClBr_2).AuCl_3$. — $C_4H_9Br_2N.HBr$. Schmelzp.: 179°.

Dimethyldibrompropylamin $C_5H_{11}NBr_2 = N(CH_3)_2(C_3H_5Br_2)$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Anlagerung von 1 Mol.-Gew. Br an bromwasserstoffsaures Dimethylallylamin (S. 618) (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 620). — $C_5H_{11}NBr_2.HCl$. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — $(C_5H_{12}NClBr_2)_2.PtCl_4$. Gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle. — $(C_5H_{12}NClBr_2)AuCl_3$. Gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol ziemlich lösliche Krystalle. — $C_5H_{11}NBr_2.HBr$. Schmelzp.: 188° (unter Zersetzung). Giebt mit überschüssigem Brom ein in röthlichgelben Nadeln krystallisirendes, sehr zersetzliches Perbromid.

Methylpropylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = C_3H_7.N(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Methylnitramin (S. 597), alkoholischem Kali und Propylbromid (FRANCHIMONT, *R.* **13**, 328). — Flüssig. Kp: 208—210° (nicht unzersetzt). Kp_{40}: 115—116°. D^{15}: 1,063.

Methyldibrompropylnitramin $C_4H_8O_2N_2Br_2$. a) ***α-Derivat*** $CH_2Br.CHBr.CH_2.N(NO_2).CH_3$. *B.* Aus *α*-Methylallylnitramin (s. Spl. zu S. 1142) und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **15**, 205). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 23°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

b) ***β-Derivat*** $CH_2Br.CHBr.CH_2.O.ON_2.CH_3$. *B.* Aus *β*-Methylallylnitramin und Brom, in Gegenwart von $CHCl_3$, entsteht ein Oel (D^{20}: 1,934), aus dem sich beim Stehen bei 65° schmelzende Nadeln ausscheiden.

Aethylpropylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)(C_3H_7)N.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Jodpropyl auf die Kaliumverbindung des Aethylnitramins (S. 601) (neben einem in geringeren Mengen entstehenden Isomeren vom Kp_{20}: 65°) (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **17**, 274). — Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{22}: 108°. D^{15}: 1,028. Liefert durch Erhitzen mit Kalilauge Propylamin, KNO_2 und Acetaldehyd.

***Allyltrimethyliumtribromid** (*S. 1130, Z. 10 v. o.*) *ist gleich* ***2,3-Dibrompropyltrimethyliumbromid** (*S. 1130, Z. 3 v. o.*).

Triäthyl-βγ-Dibrompropylammoniumbromid $C_9H_{20}NBr_3 = (C_2H_5)_3(C_3H_5Br_2)N.Br$. *B.* Bei der Einwirkung von Alkohol oder Aceton auf sein Tribromid (s. u.) (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 620; TAFEL, *B.* **31**, 1154). — Lange, farblose, hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether; wird von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge in Triäthylmonobromallylammoniumbromid (S. 618), von 2 Mol.-Gew. in Triäthyltrimethinammoniumbromid (S. 622) übergeführt. — $(C_9H_{20}NClBr_2)_2.PtCl_4$. Rothbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Blättchen. Schmelzp.: 228—230° unter Zersetzung. — $(C_9H_{20}NClBr_2).AuCl_3$. In Wasser fast unlösliche Nadeln.

Tribromid $C_9H_{20}NBr_5 = (C_2H_5)_3(C_3H_5Br_2)NBr_3$. *B.* Aus dem durch Fällen sehr verdünnter, wässeriger Allyltriäthylammoniumbromidlösungen mit Bromwasser entstehendem, rothem, krystallinischem Perbromid durch Liegenlassen an der Luft. — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Aceton unter Abspaltung von Br_2.

***Dipropylamin** $C_6H_{15}N = (C_3H_7)_2NH$ (*S. 1130*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297. — Hydrat $C_6H_{15}N + H_2O$. Erstarrt unterhalb —50° (HENRY, Privatmittheilung). Schwer löslich in Wasser. — Dipropylammoniumdibromid $(C_3H_7)_2NH.HBr.Br$. *B.* Aus dem Hydrobromid und Brom (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* **20**, 62). Rothgelbe Krystalle. — Pikrat $(C_3H_7)_2NH.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 75°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,2 Thle. (CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 406).

*Dipropylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = (C_3H_7)_2N.NO$ (*S. 1130*). *B.* Aus Dipropylamin und NaOCl unter Kühlung (W. SOLONINA, *Ж.* **30**, 449; *C.* **1898** II, 888).

*Dipropylnitramin $C_6H_{14}O_2N_2 = (C_3H_7)_2N.NO_2$ (*S. 1130*). Wird durch Kochen mit verdünnter Kalilauge kaum angegriffen.

*Tripropylamin $C_9H_{21}N = (C_3H_7)_3N$ (*S. 1130*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297. — Hydrat $C_9H_{21}N + H_2O$. Flüssig. Sehr wenig löslich in Wasser (HENRY, Privatmittheilung).

$(C_3H_7)_3N.HBr.Br$. *B.* Aus dem Hydrobromid und Brom (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* **20**, 62). Krystalle. — $(C_3H_7)_3NJ_2$. *B.* Die ätherischen Lösungen von Tripropylamin und Jod werden vereinigt und das ausgeschiedene Oel bei 90° getrocknet. Nach ca. 1 Monat scheidet dasselbe Krystalle aus (N., FRANKLIN, *Am.* **21**, 506). Schmelzp.: 66°. Unlöslich in Aether, löslich in Chloroform. Wird mit Wasser wieder ölig. — Pikrat $(C_3H_7)_3N.C_6H_3O_7N_3$. Lange, gelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,3 Thle. 100 Thle. Alkohol (von 94%) lösen bei 19° 4,4 Thle. (CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 406).

Tripropyloxamin $(C_3H_7)_3NO$ s. S. 616.

Propylthionaminsäure $C_3H_9O_2NS = C_3H_7.NH_2.SO_2$ (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 193). — Pulver.

Thionylpropylamin $C_3H_7ONS = C_3H_7N:SO$. *B.* Wie bei $C_2H_5N:SO$ (Hptw. Bd. I, S. 1128) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 190). — Oel. Kp: 104°.

Dipropylaminoxychlorphosphin $(C_3H_7)_2N.POCl_2$. *B.* Wie Diäthylaminoxychlorphosphin (S. 604) (M., LUXEMBOURG, *B.* **29**, 712). — Pfefferartig riechende Flüssigkeit. Kp_{80}: 170°. D^{13}: 1,1799. n_D: 1,4653.

Dipropylaminthiochlorphosphin $(C_3H_7)_2N.PSCl_2$. *B.* Wie bei Diäthylaminthiochlorphosphin (S. 604) (M., L., *B.* **29**, 713). — Flüssig. Kp_{15}: 132—134°. D^{15}: 1,077.

Dipropylaminchlorborin $(C_3H_7)_2.N.BoCl_2$. *B.* Wie Diäthylaminchlorborin (S. 604) (M., L., *B.* **29**, 715). — Flüsig. Kp_{45}: 99°.

Propylpropylidenamin $C_6H_{13}N = C_3H_7.N:CH.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 102°. D^0: 0,84 (CHANCEL, *Bl.* [3] **11**, 933). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

2) ***Isopropylamin, 2-Aminopropan*** $(CH_3)_2CH.NH_2$ (*S. 1130*). *B.* Bei der Reduction von Dioxyacetonoxim (S. 101) mit Na-Amalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1664). — Kp: 33—34° (MENSCHUTKIN, *Ж.* **29**, 453; *C.* **1898** I, 702). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 295. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 778. — $*C_3H_9N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 131—135° (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3226). — $(C_3H_9N.HCl)_2.AuCl_3$. Goldgelbes, mikrokristallinisches Pulver. Schmelzpunkt: 159° (F., F.).

Methylisopropylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH.N(NO_2).CH_3$. *B.* Wie bei Methylpropylnitramin (S. 605) (FRANCHIMONT, *R.* **13**, 329). — Kp_{40}: 60—61°.

Aethylisopropylamin $C_5H_{13}N = C_2H_5.NH.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Aufgiessen einer siedenden alkoholischen Lösung von 2,4-Dimethylthiazol(1,3) (Hptw. Bd. IV, S. 70) auf überschüssiges Natrium (SCHUFTAN, *B.* **27**, 1009). — Oel. Kp: 76°. Mischbar mit Wasser und Alkohol. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Wasser.

Aethylisopropylnitrosamin $C_5H_{12}ON_2 = C_2H_5.N(NO)C_3H_7$. Oel. Kp_{11}: 70° (SCHUFTAN).

Aethylisopropylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = (C_3H_7)(C_2H_5)N.NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von C_3H_7J auf die Ag-Verbindung des Aethylnitramins (S. 601) (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **17**, 283). — Flüssig. Kp_{20}: 70°. D^{15}: 0,9783.

4. *Butylamine $C_4H_{11}N$ (*S. 1131—1133*).

1) ***Normalbutylamin, 1-Aminobutan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1131*). *B.* Entsteht neben γ-Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) bei der Reduction von γ-Chlorbutyronitril (Hptw. Bd. I, S. 1465) mit Natrium (+ absolutem Alkohol) (BOOKMAN, *B.* **28**, 3119). Entsteht neben viel Di- und Tributylamin bei 10-stdg. Erhitzen auf 120° von 1 Mol.-Gew. Butylchlorid mit 1 Mol.-Gew. conc. wässerigem Ammoniak und 2 Mol.-Gew. Alkohol von 92% (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 292). — Kp: 77,8° (B.). $Kp_{754,5}$: 76—77°. D^{15}: 0,742 (VAN ERP, *R.* **14**, 15). — Oxalat $(C_4H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Krystallkrusten (B.). Sehr leicht löslich in Wasser.

*Chlorbutylamin $C_4H_{10}NCl$ (*S. 1131*). a) ***2-Chlorderivat*** $C_2H_5.CHCl.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2½-stdg. Erhitzen auf 155° von 2 g β-Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) mit 20 ccm rauchender Salzsäure (BOOKMAN, *B.* **28**, 3113). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Kalilauge entsteht α-Crotylamin (S. 618). — $(C_4H_{10}NCl.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — Pikrat $C_4H_{10}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmelzp.: 142°.

b) *3-Chlorderivat* $CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Man tröpfelt unter Kühlung 4 g γ-Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) in 20 ccm rauchende Salzsäure (D: 1,19) und erhitzt das Product 24 Stunden auf 150° (LUCHMANN, *B.* 29, 1427; BOOKMAN, *B.* 28, 3120). — Oel. CS_2 erzeugt μβ-Mercaptomethylpenthiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 49). Mit alkoholischer Kalilauge entsteht bei 180° Isocrotylamin (S. 619). — $(C_4H_{10}NCl.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 212° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_4H_{10}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Täfelchen aus Wasser. Schmelzp.: 147° (B., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c) **4-Chlorderivat* $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1131, Z. 9 v. u.*). *B.* Aus 4-Phenoxy-, 4-Methoxy- und 4-p-Kresoxy-Butylamin durch Erhitzen mit Salzsäure (SCHLINCK, *B.* 32, 947). — Pikrat $C_4H_{10}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Bernsteingelbe, schiefe Prismen. Schmelzp.: 120—121° (GABRIEL, *B.* 24, 3233).

Butylchloramin $C_4H_9.NHCl$. Stechend riechendes Oel. D^0: 0,992 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 322). Beim Aufbewahren entsteht $C_4H_9.NH_2.HCl$.

Butyldichloramin $C_4H_9.NCl_2$. Grünlich gelbes Oel. Kp_{80}: 71°. D^0: 1,112 (BERG).

β-Brombutylamin, 1-Amino-2-Brombutan $C_4H_{10}NBr = C_2H_5.CHBr.CH_2.NH_2$. *B.* Bei $3^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 145° von β-Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) mit 3—4 Thln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (BOOKMAN, *B.* 28, 3115). — Beim Schütteln des Hydrobromids mit Benzoylchlorid und Kalilauge entsteht β-Brombutylbenzamid $C_2H_5.CHBr.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, das beim Destilliren mit Kalilauge βμ-Aethylphenyloxazolin (Hptw. Bd. IV, S. 229) liefert. Mit CS_2 und Kalilauge entsteht μβ-Mercaptoäthylthiazolin (Hpt. Bd. IV, S. 49). — Pikrat $C_4H_{10}NBr.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 150—151° unter Bräunung.

Butylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = C_4H_9.N_2HO_2$. *B.* Das Ammoniumsalz fällt aus beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Butylnitrocarbaminsäureester (Spl. zu Bd. I, S. 1255) in absolutem Aether (VAN ERP, *R.* 14, 26). Man zerlegt das Salz durch Schwefelsäure von 5%. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —0,5° bis +0,5°. D^{15}: 1,0665. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Wasser. Reagirt sauer. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 273. — $K.C_4H_9O_2N_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag. Glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). — $Ag\text{-}\bar{A}$. Niederschlag. Mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser).

Methylbutylamin $C_5H_{13}N = C_4H_9.NH.CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{764}: 90,5—91,5°. D^{15}: 0,7375 (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* 14, 323). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *B.* 30, 161; *Ph. Ch.* 22, 373. — $C_5H_{13}N.HCl$. Dünne Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 170—171°. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Orangegelbe, lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 203° (unter Zersetzung).

Methylbutylnitrosamin $C_5H_{12}ON_2 = C_4H_9.N(NO).CH_3$. Gelbes Oel. Kp_{767}: 199—201°. Kp_{15}: 84—85°. D^{15}: 0,936 (FR., v. E.).

Methylbutylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Butylnitramins (s. o.) mit CH_3J und Holzgeist (VAN ERP, FRANCHIMONT, *R.* 14, 317). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 107,8°. D^{15}: 1,031. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373. — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge von 12% auf 150° in HNO_2, Ameisensäure und Butylamin. — Ein isomeres Methylderivat (?) entsteht aus dem Silbersalze des Butylnitramins und CH_3J (v. E.). Kp_{22}: 75—88°.

***Dibutylamin** $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$ (*S. 1131*). *B.* Aus C_4H_9Cl und NH_3 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 294). — $C_8H_{19}N.HCl$. Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 37,91 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.SnCl_4 + H_2O$. Lange Nadeln. — $C_8H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 170°. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 1,211 Thle. — Oxalat $C_8H_{19}N.C_2H_2O_4$. Blättchen. — Pikrat $C_8H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Schmelzp.: 59,5°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,638 Thle.

Di-2-Chlorbutylamin $C_8H_{17}NCl_2 = (C_2H_5.CHCl.CH_2)_2.NH$. *B.* Bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 155° von 5 g Di-β-Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) mit 25 ccm rauchender Salzsäure (BOOKMAN, *B.* 28, 3117). — Krystallinisch. Hygroskopisch. — $C_8H_{17}NCl_2.HCl.AuCl_3$. Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibutylchloramin $C_8H_{18}NCl = (C_4H_9)_2N.Cl$. Oel. Kp_{52}: 99°. D^0: 0,906 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 323).

***Tributylamin** $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$ (*S. 1132*). *B.* Aus Butylchlorid und NH_3 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 299). — Kp: 216,5°. — $C_{12}H_{27}N.HCl$. Sehr zerfliessliche Krystallmasse.

Butylmethylenimin $C_5H_{11}N = C_4H_9.N:CH_2$. *B.* Beim Vermischen von Butylamin mit Formaldehydlösung von 40% scheidet sich ein Oel aus $C_4H_9.NH.CH_2.OH$ (?) (D^{15}: 0,886). Dasselbe liefert bei der Destillation Butylmethylenimin (FRANCHIMONT, v. ERP, *R.* 15, 169).

— Oel. Kp_{10-12}: 146—149°. D^{15}: 0,8772. Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol entsteht Butylamin. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° werden Butylamin und Ameisensäure gebildet.

2) ***Secundärbutylamin, 2-Aminobutan*** $C_2H_5.CH(NH_2).CH_3$ (*S. 1132*). $Kp_{762,5}$: 62,3—62,5°. D^{15}: 0,7285 (v. Erp, *R.* **14**, 15). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214. D^{20}: 0,718 (Menschutkin, *Ж.* **29**, 454; *C.* **1898** I, 702). Die aus activem secund. Butylsenföl dargestellte Base ist inactiv (Gadamer, *Ar.* **237**, 99). Elektrisches Leitvermögen: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 296.

Secundärbutylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = C_2H_5.CH(CH_3).N_2HO_2$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei — 34,5° bis — 33°. D^{15}: 1,066 (van Erp, *R.* **14**, 31). Mischbar mit Alkohol und Aether. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373. — $K.C_4H_9O_2N_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Nadeln (aus heissem Wasser).

3) ***Isobutylamin, 1-Amino-Methylpropan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.NH_2$ (*S. 1132*). *B.* Aus Isobutylchlorid und NH_3 (1 Mol.-Gew.) (Berg, *A. ch.* [7] 3, 301). — Kp: 57,5° (Menschutkin, *Ж.* **29**, 454; *C.* **1898** I, 702). $Kp_{749,5}$: 66,2—66,7°. D^{15}: 0,7345 (van Erp, *R.* **14**, 15). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrisches Leitvermögen: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 295. — Hydrat $C_4H_{11}N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,7566 (Henry, Privatmittheilung). Mischbar mit Wasser.

*Isobutyldichloramin $C_4H_9.NCl_2$ (*S. 1132*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214.

Isobutylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.N_2HO_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 32,2°. D^{15}: 1,142 (van Erp, *R.* **14**, 32). — $K.C_4H_9O_2N_2 + H_2O$. Zerfliessliche Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylisobutylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH.CH_2.NH.CH_3$. *B.* Man trägt allmählich unter Kühlung 30 g Methylamin von 33% in 23 g Isobutyraldehyd ein und versetzt nach ½ Stunde mit Natronlauge. Man löst je 20 g des ausgeschiedenen und mit KOH getrockneten Oeles in 200 g absolutem Alkohol und trägt 35 g Natrium in die zum Sieden erhitzte Lösung ein (Störmer, Lepel, *B.* **29**, 2115). — Fischartig riechende Flüssigkeit. Kp: 76—78°. D^{18}: 0,7222. — $C_5H_{13}N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 177—179°. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Methylisobutylnitrosamin $C_5H_{12}ON_2 = C_4H_9.N(NO).CH_3$. Intensiv gelbe Flüssigkeit. Kp: 186—188° (Störmer, Lepel, *B.* **29**, 2118). Reduction: St., L., *B.* **29**, 2120.

Methylisobutylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2$. a) ***α-Derivat*** $C_4H_9.N(NO_2).CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalze des Isobutylnitramins (s. o.), CH_3J und Holzgeist (van Erp, *R.* **14**, 34). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei + 22°. Kp_{17}: 104—104,2°. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

b) ***β-Derivat*** $C_4H_9.N_2O.O.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des Isobutylnitramins und CH_3J bei 100° (v. E.). — Bleibt bei — 20° flüssig. Kp_{17}: 63—66°.

Aethylisobutylamin $C_6H_{15}N = C_4H_9.NH.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf p-Toluolsulfosäure-Aethylisobutylamid (Marckwald, v. Droste-Hülshoff, *B.* **32**, 562). — Oel. Kp: 98°. — Chlorhydrat. Luftbeständige Krystalle. Schmelzp.: 209° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. — $(C_6H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 201° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Aethylisobutylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = C_4H_9.N(NO).C_2H_5$. Kp: 193° (M., v. D-H.).

Methyläthylisobutylamin $C_7H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)N$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von Aethylisobutylaminlösungen mit methylschwefelsaurem Kalium (Marckwald, v. Droste-Hülshoff, *B.* **32**, 562). — Kp: 105°. — $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 197° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_7H_{17}N.HAuCl_4$. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in Wasser.

*Propylisobutylamin $C_7H_{17}N = (C_3H_7)(C_4H_9)NH$ (*S. 1132*). *B.* Durch Spaltung des p-Toluolsulfosäure-Propylisobutylamids mit Schwefelsäurechlorhydrin (Marckwald, *B.* **32**, 3509). — Oel. Kp: 125° (Le Bel, *C. r.* **129**, 549). Kp_{768}: 123°. Schwer löslich in Wasser; riecht zugleich basisch und nach Fuselöl. — $C_7H_{17}N.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 275°. Schon vorher stark sublimirend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton. — $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $C_7H_{17}N.HAuCl_4$. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Aethylpropylisobutylamin $C_9H_{21}N = (C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)N$. *B.* Aus Propylisobutylamin und Jodäthyl (Le Bel, *C. r.* **129**, 549). — Kp: 146°.

Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)N.OH$. *B.* Das Jodid entsteht a) durch 20-stdg. Erhitzen von Methyläthylisobutylamin mit der berechneten Menge Propyljodid auf 100° (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* **32**, 563); b) durch Einwirkung von CH_3J auf Aethylpropylisobutylamin und Erhitzen des Gemisches auf 120° (LE BEL, *C. r.* **112**, 725; **129**, 549; *B.* **33**, 1003). — Existirt nach LE BEL in zwei Modificationen (α und β); nach Bildungsweise a wird hauptsächlich β gebildet. Beide Modificationen des Chlorids erlangen durch Culturen von Penicillium glaucum optisches Drehungsvermögen; die Activirung gelingt indess beim α-Chlorid viel leichter als beim β-Chlorid; beim α-Chlorid bleibt nach der Pilzcultur die linksdrehende, beim β-Chlorid die rechtsdrehende Form übrig. Das active α-Chlorid wird durch Einwirkung von Salzsäure racemisirt, das active β-Chlorid behält hierbei seine Rechtsdrehung. — Inact. α-Platinsalz. Monosymmetrisch (LE BEL). — Inact. β-Platinsalz. Rhombisch. Schmelzp.: 233° (LE BEL); 236° unter Zersetzung (M., v. D.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, schwerer löslich als das α-Salz. — Inact. β-Goldsalz $C_{10}H_{24}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 103° (M., v. D.). Löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Wasser. — Inact. β-Jodid $C_{10}H_{24}NJ$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 196,5° (M., v. D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

***Diisobutylamin** $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$ (*S. 1132*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297. — Hydrat $C_8H_{19}N + H_2O$. Flüssig. $D^{13,9}$: 0,7479 (HENRY, Privatmittheilung). Sehr wenig löslich in Wasser. — *$C_8H_{19}N.HCl$. Absorbirt in einer Atmosphäre von trockener Salzsäure noch ein zweites Mol. HCl, dessen Dissociationstension von der Temperatur abhängig ist (COLSON, *C. r.* **124**, 504). — Acetat $C_8H_{19}N.C_2H_4O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 86° (ZOPPELLARI, *G.* **26** I, 258).

***Nitrosodiisobutylamin** $C_8H_{18}ON_2 = (C_4H_9)_2N.NO$ (*S. 1133*). *B.* Aus Isobutylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis 20° als Nebenproduct (SOLONINA, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 888). Aus Diisobutylamin und NOCl unter Kühlung (S., *Ж.* **30**, 449; *C.* **1898** II, 888). — Kp_{35}: 122—123°. — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218.

***Triisobutylamin** $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$ (*S. 1133*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 296.

Isobutylthionaminsäure $C_4H_9.NH_2.SO_2$. *B.* Wie bei $C_2H_5.NH_2.SO_2$ (S. 603) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 193). — Pulver. Geht beim Stehen an der Luft in Isobutylthionaminsaures Isobutylamin $(C_4H_9.NH_2)_2.SO_2$ (Pulver. Leicht löslich in Wasser) über.

Thionylisobutylamin $C_4H_9ONS = (CH_3)_2CH.CH_2.N:SO$. *B.* Wie bei $C_2H_5N:SO$ (Hptw. Bd. I, S. 1128) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 191). — Oel. Kp: 116°.

Diisobutylaminchlorphosphin $C_8H_{18}NCl_2P = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.PCl_2$. *B.* Aus Diisobutylamin und PCl_3 (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 711). — Krystallinisch. Schmelzp.: 37—38°. Kp_{16}: 115—117°.

Diisobutylaminoxychlorphosphin $C_8H_{18}ONCl_2P = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.POCl_2$. *B.* Wie Diäthylaminoxychlorphosphin (S. 604) (M., L., *B.* **29**, 712). — Flache Nadeln oder dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Im Vacuum unzersetzt destillirbar. Riecht campherartig.

Diisobutylaminthiochlorphosphin $C_8H_{18}NCl_2SP = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.PSCl_2$. *B.* Wie Diäthylaminthiochlorphosphin (S. 604) (M., L., *B.* **29**, 713). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 36°. Kp_{10}: 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diisobutylaminchlorarsin $C_8H_{18}NCl_2As = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.AsCl_2$. *B.* Analog dem Diisobutylaminchlorphosphin (s. o.) (M., L., *B.* **29**, 714). — Krystalle. Kp_{15}: 125°.

Diisobutylaminchlorborin $C_8H_{18}NCl_2B = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.BCl_2$. *B.* Wie Diäthylaminchlorborin (S. 604) (M., L., *B.* **29**, 715). — Flüssig. Kp_{17}: 92—95°.

Diisobutylaminchlorsilicin $C_8H_{18}NCl_3Si = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.SiCl_3$. *B.* Wie Diäthylaminchlorsilicin (S. 604) (M., L., *B.* **29**, 714). — Flüssig. Kp_{30}: 120—124°.

4) * ***Tertiärbutylamin, 2-Amino-Methylpropan*** $(CH_3)_3C.NH_2$ (*S. 1133*). *B.* Aus dem Amid der Trimethylessigsäure (Hptw. Bd. I, S. 1247) mit Brom und Kalilauge (v. ERP, *R.* **14**, 16). — $Kp_{759,5}$: 43,8°. D^{15}: 0,698 (v. E.), 0,6931 (MENSCHUTKIN, *Ж.* **29**, 455; *C.* **1898** I, 702). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **16**, 218.

5. * Amylamine $C_5H_{13}N$ (*S. 1133—1136*).

1) * ***Normalamylamin, 1-Aminopentan*** $CH_3.[CH_2]_4.NH_2$ (*S. 1133—1134*). Kp: 104°. D^{19}: 0,7662 (MENSCHUTKIN, *Ж.* **29**, 455; *C.* **1898** I, 702).

Amylthionaminsäure $C_5H_{13}O_2NS = C_5H_{11}.NH_2.SO_2$. *B.* Wie bei $C_2H_5.NH_2.SO_2$

(S. 603) (Michaelis, Storbeck, *A.* **274**, 194). — Krystallpulver. Geht beim Stehen an der Luft in $(C_5H_{13}N)_2SO_2$ über.

Thionylamylamin $C_5H_{11}ONS = CH_3.[CH_2]_4.N:SO$. *B.* Wie bei C_2H_5ONS (Hptw. Bd. I, S. 1128) (M., St., *A.* **274**, 191). — Oel. Kp_{65}: 90°. Kp_{60}: 87°. Kp_{50}: 85°. Kp_{45}: 80°.

2) *****Secundäramylamin, 2-Aminopentan*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 1134*). *Darst.* Durch Reduction von Methylpropylketoxim (S. 549) mittels Na in alkoholischer Lösung (Kursanow, *Ж.* **30**, 269; *C.* **1898** II, 474). — Kp_{756}: 90° (im Dampf) (K.). Kp: 92° (Menschutkin, *Ж.* **29**, 455; *C.* **1898** I, 702). $D^{20}{}_0$: 0,73839 (K.). $D^{18,5}$: 0,7417 (M.). — Salze: $*C_5H_{13}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{13}N.HCl.AuCl_3 + {}^1/_2H_2O$. Gelbliches Pulver. — $*(C_5H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Platten. Unlöslich in absolutem Aether. Zersetzt sich bei 170°. — $C_5H_{13}N.HBr$. Nadeln. — $C_5H_{13}N.HBr.AuBr_3$. Quadratische Platten. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_5H_{13}N.HNO_3$. Syrup. — $(C_5H_{13}N)_2H_2SO_4$. Weisse, amorphe Masse aus Wasser, Schuppen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

2-Amino-3-Brompentan $C_5H_{12}NBr = CH_3.CH(NH_2).CHBr.CH_2.CH_3$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Aminodiäthylcarbinol (Spl. zu S. 1176) mit conc. Bromwasserstoffsäure auf 100° (Jänicke, *B.* **32**, 1102). — $C_5H_{12}NBr.HBr$. Mattgelbe Blättchen, die bei 135° erweichen und bei 139° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_5H_{12}NBr.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen aus Wasser. Schmelzp.: 165°.

3) ****Isoamylamin, 4-Amino-2-Methylbutan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1134*). *Darst.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Isoamylchlorid mit 1 Mol.-Gew. conc. wässerigem Ammoniak und dem gleichen Volumen Alkohol von 92% 9 Stunden lang auf 115° (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 304). Man erhitzt wiederholt Hexamethylentetramin (Hptw. Bd. I, S. 1167 u. Spl. dazu) mit HCl + Alkohol (Delépine, *Bl.* [3] **17**, 295). — $D^{17,5}$: 0,7462 (Menschutkin, *Ж.* **29**, 455). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrisches Leitvermögen: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 296. — Hydrat $C_5H_{13}N + H_2O$. Flüssig. $D^{13,9}$: 0,7690 (Henry, Privatmittheilung). — Sulfamidsaures Isoamylamin $NH_2.SO_3H.C_5H_{11}.NH_2$. Grosse Tafeln. Schmelzp.: 185° (Paal, Jänicke, *B.* **28**, 3166). Leicht löslich in Wasser und Holzgeist.
S. 1134, Z. 23 v. o. statt: „Würtz, A. ***76****" lies: „Würtz, A.* ***75****" und statt: „Brazier, Gossleth, A.* ***76****" lies: „Brazier, Gossleth, A.* ***75****".*

*Isoamyldichloramin $C_5H_{11}NCl_2$ (*S. 1134*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214.

Isoamylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = C_5H_{11}.N_2HO_2$. *B.* Das Silbersalz entsteht aus Isoamylchloramin (Hptw. Bd. I, S. 1134) und $AgNO_2$, in Gegenwart von Alkohol (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 357). — $Ag.C_5H_{11}O_2N_2$. Niederschlag. Blättchen (aus heissem Wasser).

Methylisoamylamin $C_6H_{15}N = C_5H_{11}.NH.CH_3$. *B.* Wie Methylisobutylamin (S. 608) (Störmer, Lepel, *B.* **29**, 2118). — Flüssig. Kp: 108°. D^{22}: 0,7390. — $C_6H_{15}N.HCl$. Schmelzp.: 177°. — $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Methylisoamylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = C_5H_{11}.N(NO).CH_3$. Gelbes Oel. Kp: 206° (Störmer, Lepel, *B.* **29**, 2120). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylisoamylamin $C_7H_{17}N = C_5H_{11}.NH.C_2H_5$. Farblose Flüssigkeit. Kp: 127°. D: 0,764. Schwer löslich in Wasser (Durand, *Bl.* [3] **17**, 405). — $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — $C_7H_{17}N.HCl.AuCl_3$. — Oxalat $(C_7H_{17}N)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln.

Aethylisoamylchloramin $C_7H_{16}NCl = C_5H_{11}.N(C_2H_5)Cl$. *B.* Aus salzsaurem Aethylisoamylamin und NaOCl (Berg, *Bl.* [3] **17**, 298). — Bleibt bei —50° flüssig. Kp_{37}: 72°. D^0: 0,919. Bei der Destillation mit Salzsäure werden Isovaleraldehyd, Acetaldehyd, Isoamylamin und Aethylamin gebildet.

Aethylisoamylnitrosamin $C_7H_{16}ON_2 = (C_5H_{11})N(NO)(C_2H_5)$. Dicke, goldgelbe Flüssigkeit. Kp_{85}: 144°. Leicht löslich in Wasser. Riecht gleichzeitig nach Amylverbindungen und Pfefferminze (Durand, *Bl.* [3] **17**, 406).

*Diäthylisoamylamin $C_9H_{21}N = C_5H_{11}.N(C_2H_5)_2$ (*S. 1134, Z. 3 v. u.*). Farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 155° (corr.). Wenig löslich in Wasser; die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab (Durand, *Bl.* [3] **17**, 407). — Pikrat $C_9H_{21}N.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 75°.

*Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$ (*S. 1135*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* 16, 218. Elektrisches Leitvermögen: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 298. — $*(C_5H_{11})_2NH.HCl$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 3,386 Thle. (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 305). — $(C_5H_{11})_2NH.HBr.Br$. Aus dem Amin und Brom in ätherischer Lösung (Norris, Kimberly, *Am.* **20**, 62). Rothes Oel. — $(C_5H_{11})_2NH.HJ.J_2$ (N., Franklin, *Am.* **21**, 508). — Acetat $C_{10}H_{23}N.C_2H_4O_2$. Sehr zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 92—93° (Zoppellari, *G.* **26** I, 258).

Diisoamylnitrosamin $C_{10}H_{22}ON_2 = (C_5H_{11})_2N.NO$. *B.* Aus Diisoamylamin und NOCl

unter Kühlung (Solonina, *Ж.* **30**, 449; *C.* **1898** II, 888). — Kp_{20-25}: 137—138°. Leicht löslich in HCl, schwer in kaltem Wasser.

Isoamylsulfamidsaures Isoamylamin $C_{10}H_{26}O_3N_2S = C_5H_{11}.NH.SO_3H.NH_2.C_5H_{11}$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen im Rohr auf 105° von 1 Thl. Sulfamidsäure mit 6 Thln. Isoamylamin (Paal, Jänicke, *B.* **28**, 3166). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisoamylsulfaminsäure $(C_5H_{11})_2N.SO_2.OH$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1182.*

Diisoamylaminoxychlorphosphin $C_{10}H_{22}ONCl_2P = (C_5H_{11})_2N.POCl_2$. *B.* Wie Diäthylaminoxychlorphosphin (S. 604) (Michaelis, Luxembourg, *B.* **29**, 713). — Oel. Kp_{12}: 150°. D^{13}: 1,0804.

Diisoamylaminthiochlorphosphin $C_{10}H_{22}NCl_2SP = (C_5H_{11})_2N.PSCl_2$. *B.* Wie Diäthylaminthiochlorphosphin (S. 604) (Michaelis, Luxembourg, *B.* **29**, 715). — Goldgelbes Oel. Kp_{10}: 160—163°. D^{15}: 1,0288.

4) ****Tertiäramylamin, 2-Amino-2-Methylbutan*** $(CH_3)_2(C_2H_5)C.NH_2$ (*S. 1136*). Kp: 78,5° (Menschutkin, *Ж.* **29**, 456; *C.* **1898** I, 702).

5) ****Tertiärbutylcarbinamin, 1-Amino-2,2-Dimethylpropan*** $(CH_3)_3C.CH_2.NH_2$ (*S. 1136*). {*B.* Aus Trimethylacetonitril, ... (Freund, Lenze, ...}; Tissier, *A. ch.* [6] **29**, 373).

6) ***3-Aminopentan*** $C_2H_5.CH(NH_2).C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Diäthylketoxims (S. 549) mit Natrium und Alkohol (Noyes, *Am.* **15**, 540). — Ammoniakalisch riechendes Oel. Kp: 89—91° (N.). Kp: 90—91°. $D^{17,5}$: 0,7478 (Menschutkin, *Ж.* **29**, 444, 456; *C.* **1898** I, 702). $D^{20}{}_4$: 0,7487. — Zieht CO_2 an. — $C_5H_{13}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 216° bis 217°.

7) ***3-Amino-2-Methylbutan*** $(CH_3)_2CH.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Bei der Reduction einer Lösung des Isonitrosodimethyläthylcarbinolcyanids (Hptw. Bd. I, S. 1467) (50 g) in siedendem, absolutem Alkohol (1460 g) mittels Na (146 g) (Trasciatti, *G.* **29** II, 95). — Flüssigkeit von sehr unangenehmem, basischem Geruch. Kp: 84—87° (Tr.); 83—84°. $D^{18,5}$: 0,7574 (Menschutkin, *Ж.* **29**, 456; *C.* **1898** I, 702). Giebt durch Einwirkung von $NaNO_2$ Methylisopropylcarbinol. — $C_5H_{13}N.HCl$. Zerfliessliche Nadeln. — Neutrales Oxalat $(C_5H_{13}N)_2C_2O_4H_2$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. — Saures Oxalat $C_5H_{13}N.C_2O_4H_2$, glänzende Nadeln.

6. *Hexylamine $C_6H_{15}N$ (*S. 1136—1137*).

1) ****Normalhexylamin, 1-Aminohexan*** $CH_3.(CH_2)_4.CH_2.NH_2$ (*S. 1136*). *B.* Bei der Reduction von 1-Nitrohexan (S. 66) mit Eisenfeile und Essigsäure (Worstall, *Am.* **21**, 221).

Hexylnitramin $C_6H_{14}O_2N_2 = C_6H_{13}.N_2HO_2$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 5,5—6,5°. D^{15}: 1,014 (van Erp, *R.* **14**, 41). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr wenig löslich in Wasser. Spec. Gew., Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373. Bei 5-stdg. Kochen mit 5 Thln. Schwefelsäure von 2% entstehen Hexen(1), Hexanol(1), Hexanol(2) (?) und ein bei 218—221° siedender Hexyläther $(C_6H_{13})_2O$. Wird durch Kochen mit Kalilauge von 10% nicht verändert. — $NH_4.C_6H_{13}O_2N_2$. Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.C_6H_{13}O_2N_2$. Feine Nadeln. — $Ag.C_6H_{13}O_2N_2$. Niederschlag.

*S. 1136, Z. 5 v. u. statt: „B. **24**" lies: „B. **25**".*

S. 1136, Z. 2 v. u. streiche: „3. 1-Amino-1-Methylpentan $C_4H_9.CH(NH_2).CH_3$".

7) ***1-Amino-2-Methylpentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$. 1-Amino-5-Chlor-2-Methylpentan $C_6H_{14}NCl = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 1 Thl. 1-Amino-2-Methyl-5-Phenoxylpentan-Hydrochlorid (Hptw. Bd. II, S. 654) mit 3—4 Thln. rauchender Salzsäure (Funk, *B.* **26**, 2572). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in β-Methylpiperidin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 28) über. — $(C_6H_{14}NCl.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — Pikrat $C_6H_{14}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 65—66°.

1-Dimethylamino-4-Chlor-2-Methylpentan $C_8H_{18}NCl = CH_3.CHCl.CH_2.CH(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in geschmolzenes 1-Dimethylamino-2-Methylpenten(4) (S. 620) bis zur Gewichtsconstanz (Jacobi, Merling, *A.* **278**, 8). — Natronlauge scheidet aus dem Hydrochlorid die freie Base ab, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade in das Chlormethylat des 1,2,4-Trimethylpyrrolidins (Hptw. Bd. IV, S. 25) übergeht. — $(C_8H_{18}NCl.HCl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4). Orangefarbene Blätter (aus Salzsäure). Schmelzp.: 77—78°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{18}NCl.HCl.AuCl_3$ (über H_2SO_4). Niederschlag. Schmelzp.: 78—80°.

8) ***2-Amino-2-Methylpentan*** $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH_2.CH_3$. **4-Chlor-2-Amino-2-Methylpentan** $C_6H_{14}NCl = (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 1 g Diacetonalkamin (Hptw. Bd. I, S. 1176 u. Spl. dazu) mit 7 ccm rauchender Salzsäure auf 120° (Kahan, *B.* **30**, 1319). — $C_6H_{14}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmelzp.: 517° (K.).

4-Brom-2-Amino-2-Methylpentan $C_6H_{14}NBr = (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° von 8,5 g Diacetonalkamin mit 24 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (Kahan, *B.* **30**, 1318). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht *μ*-Phenyl-*α*-Dimethyl-*γ*-Methylpentoxazolin (Hptw. Bd. IV, S. 233). — $C_6H_{14}NBr.HBr$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 160—161°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_6H_{14}NBr.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 157°.

9) ***4-Amino-2-Methylpentan, β-Isohexylamin*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Entsteht neben Oxy-*β*-Isohexylamin (Spl. zu S. 1177) und einer Base $C_6H_{13}N$ bei allmählichem Eintragen von 75 g Natrium in die Lösung von 20 g Mesityloxim (S. 551) in 750 g absolutem Alkohol (Kerp, *A.* **290**, 149). Zur Reinigung werden die Oxalate dargestellt. Man fractionirt, behandelt die Fractionen 87—92° und 113—115° mit HCl-Gas (+ Aether), und destillirt die getrockneten Hydrochloride. Das Hydrochlorid der Base $C_6H_{13}N$ zerfällt dabei, und es sublimiren NH_4Cl und salzsaures *β*-Isohexylamin. — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 100—103°. — $C_6H_{15}N.HCl$. — $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blätter (aus heissem Wasser). — Oxalat $(C_6H_{15}N)_2.C_2H_2O_4$. Schuppen. Schmelzp.: 219°.

10) ***1-Amino-2,2-Dimethylbutan*** $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 2,2-Dimethylbutannitril (Hptw. Bd. I, S. 1467) mit Natrium und absolutem Alkohol (Eschert, Freund, *B.* **26**, 2492). — Kp: 113—114°. Zieht lebhaft CO_2 an. Liefert mit HNO_2 3-Methyl-3-Pentanol (vgl. S. 76, 6, Nr. 5 u. 10). — $C_6H_{15}N.HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt: 225—228°. — $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 125°). Verkohlt gegen 210°. — $C_6H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Nadeln.

11) ***3-Amino-2,2-Dimethylbutan*** $(CH_3)_3C.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Durch Reduction von 2,2-Dimethyl-3-Nitrobutan (S. 66) mit Zinn und Salzsäure (Markownikow, *B.* **32**, 1448; *Ж.* **31**, 527; *C.* **1899** II, 472). Durch Reduction von Pinakolinoxim (S. 549) mit Natrium in siedendem Alkohol (Solonina, *Ж.* **31**, 541; *C.* **1899** II, 474). — Flüssig. Erstarrt bei −20° krystallinisch. Kp_{751}: 101,5—102,5° (M.). Kp: 103—104° (S.). Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Vol. Amin 1 Vol. Wasser; beim Erwärmen trübt sich die Masse und braucht zur Lösung 21,3 Vol. Wasser. — $C_6H_{15}N.HCl$. Nadeln, die bei 245° noch nicht schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige, orange Prismen oder glänzende Würfel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{15}N.HAuCl_4$. Orangegelbe Nadeln, die bei 186—187° schmelzen und bei 196° sich zersetzen (M.). Schmelzp.: 178° (S.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

7. * Heptylamine $C_7H_{17}N$ (*S. 1137*).

1) ****Normalheptylamin, 1-Aminoheptan*** $CH_3.(CH_2)_5.CH_2.NH_2$ (*S. 1137*). *B.* Bei der Reduction von 1-Nitroheptan (S. 67) mit Eisenfeile und Essigsäure (Worstall, *Am.* **21**, 224). — Kp: 153°. D^{20}: 0,777 (Menschutkin, *Ж.* **29**, 456). Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 274. — $*(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nadeln.

2) ****2-Aminoheptan*** $C_5H_{11}.CH(NH_2).CH_3$ (*S. 1137*). *B.* Aus 2-Nitroheptan mit Sn + Salzsäure (Konowalow, *Ж.* **25**, 488). Durch Erhitzen von Heptylbromid mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf dem Wasserbade (Clarke, *Am.* **21**, 1027). — Flüssig. Kp: 141,5° (K.); 142—144° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther, schwer in Wasser. D^0: 0,7815. Brechungscoefficient: Konowalow, *Ж.* **27**, 420. — $C_7H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 133°. — $*(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$ (bei 105°). Zersetzt sich bei 195°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 63—64°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_{17}N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 163°. — Oxalat $(C_7H_{17}N)_2H_2C_2O_4$. Tafeln. Schmelzp.: 204—205° (unter Zersetzung).

3) ***4-Aminoheptan*** $C_3H_7.CH(NH_2).C_3H_7$. *B.* Beim Behandeln des Heptanoxims(4) (S. 550) mit Natrium und Alkohol (Noyes, *Am.* **15**, 542). — Ammoniakalisch riechendes Oel. Kp: 139—140°. D^{20}_4: 0,7667. — $C_7H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 241—242°.

4) ***2-Amino-3-Methylhexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH(NH_2).CH_3$. **2-Amino-3-Methyl-5-Chlorhexan** $C_7H_{16}NCl = CH_3.CHCl.CH_2.CH(CH_3).CH(NH_2).CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in die gekühlte ätherische Lösung von

2-Amino-3-Methylhexen(5) (S. 620) (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 13). — Oel. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade in 2,3,5-Trimethylpyrrolidin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 30) über. — $(C_7H_{16}NCl.HCl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4). Blättriger, orangefarbener Niederschlag. Schmelzp.: 157—158° (unter Zersetzung).

5) ***3¹-Amino-3-Methylhexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_2.NH_2$. **3¹-Amino-3-Methyl-6-Chlorhexan, β-Aethyl-ε-Chloramylamin** $C_7H_{16}NCl = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_2.NH_2$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen von β Aethyl-ε-Phenoxyamylamin (Spl. zu Bd. II, S. 654) mit rauchender Salzsäure auf 100° (GÜNTHER, *B.* **31**, 2139). — Wird von KOH in β-Aethylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 30) übergeführt. — $(C_7H_{16}NCl.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische, mattgelbe Nadeln, die sich gegen 225° schwärzen und bei 242—244° unter Aufschäumen schmelzen. — Pikrat $C_7H_{16}NCl\,C_6H_3O_7N_3$. Eigelbe Nadeln aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Aether.

8. *Oktylamine $C_8H_{19}N$ (*S. 1137—1138*).

1) ****Normaloktylamin, 1-Aminooktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_2.NH_2$ (*S. 1137*). *Darst.* Durch Spaltung von Oktylphtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1804) mit conc. Salzsäure bei 200° (MUGDAN, *A.* **298**, 145). — Kp_{745}: 175—177°. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 274. Bildet mit Wasser ein gallertartiges Hydrat.

Methyloktylnitramin $C_9H_{20}O_2N_2 = C_8H_{17}.N(CH_3).NO_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° von 31 g Oktyljodid mit 10 g Methylnitramin (S. 597), 10 g KOH und 30 g Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 241). — Flüssig. $Kp_{17,5}$: 164,5°. D^{15}: 0,965. Wird von verdünnter Kalilauge bei 100° nicht angegriffen.

Dimethyloktylamin $C_{10}H_{23}N = C_8H_{17}.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction von „sogenanntem Dimethylconiin" (Hptw. Bd. IV, S. 32 u. Spl. dazu). Durch Methylirung von Oktylamin (MUGDAN, *A.* **298**, 144).

Trimethyloktylammoniumjodid $C_{11}H_{26}NJ = C_8H_{17}.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Oktylamin bezw. Dimethyloktylamin und $J.CH_3$ (M., *A.* **298**, 145). — Schmelzp.: 139—141°.

2) ****Secundäroktylamin, 2-Aminooktan*** $CH_3.CH(NH_2).C_6H_{13}$ (*S. 1137*). *B.* Aus 2-Nitrooktan (S. 68) mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 494). — D^0: 0,7887 (K.). Brechungscoefficient: K., *Ж.* **27**, 420.

3) ***4¹-Amino-4-Methylheptan*** $(C_3H_7)_2CH.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht neben Dipropylessigsäureamid beim Behandeln von Dipropylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) mit Alkohol und Natrium (ERRERA, *G.* **26** II, 246). Beim Destilliren des Productes im Dampfstrom geht nur das Aminomethylheptan über. — Flüssig. Kp: 167° (i. D.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 211° (unter Zersetzung).

4¹-Amino-4-Methyl-1-Chlorheptan, β-Propyl-ε-Chloramylamin $C_8H_{18}NCl = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 15-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. β-Propyl-ε-Phenoxy-n-Amylamin (Spl. zu Bd. II, S. 654) mit 6 Thln. rauchender Salzsäure (GRANGER, *B.* **28**, 1203). Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht β-Propylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 38). — Pikrat. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 151°.

4) ***2-Amino-2,5-Dimethylhexan, Aminodiisobutyl*** $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduction von tertiärem Nitrodiisobutyl (S. 68) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1854). — $Kp_{746,5}$: 145°. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 157—160°. — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen.

9. *Nonylamine $C_9H_{21}N$ (*S. 1138*).

1) ****Normalnonylamin, 1-Aminononan*** $CH_3.(CH_2)_7.CH_2.NH_2$ (*S. 1138*). *B.* Bei der Reduction von Nitrononan (S. 68) mit Eisenfeile und verdünnter Essigsäure (WORSTALL, *Am.* **21**, 234). Entsteht neben anderen Verbindungen aus dem Oxim der 9-Ketostearinsäure (S. 252) durch folgeweise Umlagerung mit conc. Schwefelsäure und Spaltung mit rauchender Salzsäure (BEHREND, *B.* **29**, 808). — $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

3) ***4-Amino-2,6-Dimethylheptan*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxim $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2C:N.OH$ mit Alkohol und Natrium (NOYES, *Am.* **15**, 544). — Ammoniakalisch riechendes Oel. Kp: 166—167°. D^{20}_4: 0,772. — $C_9H_{21}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 247—248°.

9a. Dekylamine $C_{10}H_{23}N$.

1) ***1-Aminodekan*** $C_{10}H_{21}.NH_2$. *B.* Durch Destillation von Dekylundekanoylharn-

stoff (Spl. zu Bd. I, S. 1304) mit gepulvertem Aetzkali (EHESTÄDT, Diss., Freiburg i. B., 1886). — Schmelzp.: 17°. Kp: 216—218°. — $(C_{10}H_{23}N.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen.

2) ***Aminodiisoamyl*** $(CH_3)_2CH.CH(NH_2).(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduction von Nitrodiisoamyl (S. 69) (KONOWALOW, *B.* **29**, 2200). — Kp: 190—192°. D^{20}_0: 0,7934.

9b. Undekylamine $C_{11}H_{25}N$.

1) ***Normalundekylamin, 1-Aminoundekan*** $CH_3.(CH_2)_{10}.NH_2$. *Darst.* Aus dem Undekylcarbaminsäuremethylester (Spl. zu Bd. I, S. 1255) durch Destillation mit Kalk (JEFFREYS, *Am.* **22**, 33). Aus Undekyllaurinsäureharnstoff (Spl. zu Bd. I, S. 1304) durch Destillation mit gepulvertem Kali (EHESTÄDT, Diss., Freiburg i. B., 1886). — Schmelzp.: 15° (J.); 16,5° (E.). Kp_{742}: 232° (J.). Kp: 233—234° (E.). — $C_{11}H_{25}N.HCl$. Tafeln. Unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_{26}N)_2.PtCl_6$. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2) ***2-Aminoundekan*** $CH_3.CH(NH_2).C_9H_{19}$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von 5 g Methylnonylketoxim (S. 450) in 80 g Eisessig und 15 g Wasser (PONZIO, *G.* **24** II, 277). — Flüssig. Kp_{741}: 230—231°. Zieht rasch CO_2 an. — $C_{11}H_{25}N.HCl$. Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83—84°. — $(C_{11}H_{25}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. Gelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt sich bei ca. 240°, ohne zu schmelzen.

12a. Pentadekylamin $C_{15}H_{33}N = C_{15}H_{31}.NH_2$. *Darst.* Aus Pentadekylcarbaminsäuremethylester, welcher aus Palmitinsäureamid (Hptw. Bd. I, S. 1249) glatt durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung gewonnen wird, durch Destilliren mit dem 3—4-fachem Gewicht Kalk (JEFFREYS, *B.* **30**, 900; *Am.* **22**, 21). — Wachsartige, eigenthümlich riechende, sehr leicht lösliche Masse. Schmelzp.: 36,5°. Kp: 298—301°. Zieht aus der Luft Wasser und CO_2 an. — $C_{15}H_{33}N.HCl$. Sich fettig anfühlende, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser sehr wenig lösliche Masse, die sich bei höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. — $(C_{15}H_{33}N)_2H_2PtCl_6$. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol.

13. *Cetylamin, 1-Aminohexadekan $C_{16}H_{35}N = C_{16}H_{33}.NH_2$ (*S. 1138—1139*).

*Tricetylamin $C_{48}H_{99}N = (C_{16}H_{33})_3N$ (*S. 1139*). Wird in ätherischer Lösung durch Brom nicht verändert (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* **20**, 62).

14. *n-Heptadekylamin $C_{17}H_{37}N = C_{17}H_{35}.NH_2$ (*S. 1139*). *Darst.* Durch Destillation von Heptadekylcarbaminsäuremethylester (Spl. zu Bd. I, S. 1255) mit Aetzkalk (JEFFREYS, *Am.* **22**, 31).

*Anhang. Derivate des Hydroxylamins (*S. 1139—1140*).

1. *Basen CH_5ON (*S. 1139*).

2) ****β-Methylhydroxylamin, Aminolmethan*** $CH_3.NH.OH$ (*S. 1139*). *B.* Beim Erhitzen von Benzsynaldoxim-N-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 43) oder m-Nitrobenzsynaldoxim-N-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 48) mit Salzsäure {(DITTRICH, *B.* **23**, 3598;} KJELLIN, *B.* **26**, 2382). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduction von Nitromethan in alkoholischer, schwefelsaurer Lösung bei 15—20° (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 783). — Lange Prismen. Schmelzp.: 42° (rasch erhitzt). Kp_{15}: 62,5° (K.). D^{20}_4: 1,0003 (BRÜHL, *B.* **26**, 2515). Brechungsquotienten und Dispersion: B., *Ph. Ch.* **16**, 214. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Ligroïn und Benzol. Zersetzt sich beim Aufbewahren. HJ reducirt zu $NH_2.CH_3$. Spaltet sich beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 210—220° in NH_3 und Formaldehyd bezw. Condensationsproducte derselben (K., *B.* **30**, 1894). — *$CH_5ON.HCl$. Schmelzp.: 88—90°. — Pikrat $CH_5ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 128—130° (K., *B.* **26**, 2383). Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylhydroxylamin $C_2H_7ON = CH_3.NH.OCH_3$. *B.* Aus dem O-N-Dimethyläther des Carbhydroxamsäureäthylesters (Spl. zu Bd. I, S. 1258) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (JONES, *Am.* **20**, 43). — Farblose Flüssigkeit von süsslichem, nicht ammoniakalischem Geruch. Kp: 42,2—42,6°. Reducirt nicht Silbernitrat oder FEHLING'sche Lösung. — $C_2H_7ON.HCl$. Tafeln. Schmelzp.: 115—116°, nicht hygroskopisch. — $(C_2H_7ON)_2.H_2PtCl_6$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung).

Trimethylaminoxyd, Trimethylhydroxylamin, Trimethyloxamin C_3H_9ON = $(CH_3)_3N:O$. *B.* Aus CH_3J und NH_3O entsteht nicht Aminolmethan (s. o.), sondern wesentlich Trimethylaminoxyd-Hydrojodid $(CH_3)_3N(OH)J$ (Trimethyloxyammoniumjodid) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **69**, 839; **75**, 792). Die Base $(CH_3)_3NO$ entsteht durch Einwirkung von frisch gefälltem Ag_2O auf die wässerige Lösung dieses Jodides (HANTZSCH, HILLAND, *B.* **31**, 2063), aus dem entsprechenden Sulfat durch Barytwasser (D., G.), ferner durch Einwirkung von H_2O_2 auf Trimethylamin (S. 599) (D., G., *Soc.* **75**, 1005). — *Darst.* Man versetzt eine wässerige Lösung von 3 g Trimethylamin mit 60 ccm 3%iger H_2O_2-Lösung, lässt 24 Stunden stehen, verdampft im Vacuum auf 20 ccm, säuert an und dampft ein (D., G.). — Die Base bildet ein gut krystallisirtes Hydrat $C_3H_9ON + 2H_2O$ vom Schmelzp.: 96°. Die wässerige Lösung der Base reagirt stark alkalisch. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber $AgNO_3$-Lösung beim Erwärmen. Sie macht aus KJ nicht Jod frei. Sie wird beim Kochen mit Kali nur langsam zersetzt; beim Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Dimethylamin und Formaldehyd. Durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer oder saurer Lösung entsteht Trimethylamin. — $C_3H_{10}ONCl$. Nadeln aus Alkohol, die bei 218° schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur zersetzen (H., H.). Schmelzp.: 205—210° (unter Zersetzung) (D., G.). Gut haltbar. — $(C_3H_{10}ONCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rhomboëderähnliche Krystalle. Schmelzp.: 215—216° unter Zersetzung (H., H.); nach D., G. wasserfrei: Schmelzp.: 228—229° (unter Zersetzung). — $C_3H_{10}ONCl.AuCl_3$. Oktaëder. Leicht löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung) (D., G.). — $C_3H_9ON.HgCl_2$. — $C_3H_{10}ONJ$. Prismen. Schmelzp.: 130° (H., H.), ca. 127° (D., G.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Sulfat. Zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 155—156° (unter Zersetzung). — Pikrat. Intensiv gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 197—198°.

Trimethylmethoxyammoniumhydroxyd $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(OCH_3).OH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Einwirkung von CH_3J auf Trimethylaminoxyd (s. o.) in kalter alkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 797). — Stark alkalisch reagirende Base. Die Salze geben beim Erwärmen mit Alkali $CH_3.OH$ und Trimethylaminoxyd. Bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht $CH_3.OH$ und $(CH_3)_3N$. — $C_4H_{12}ONCl = (CH_3)_3N(OCH_3)Cl$. Nadeln. — $(C_4H_{12}ONCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. — $C_4H_{12}ONCl.AuCl_3$. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_4H_{12}ONJ$. Weisse Platten. Löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen in wässeriger Lösung auf 150° in Formaldehyd und Trimethylamin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht CH_3J, Dimethylamin und Formaldehyd.

2. *Aethylhydroxylamin C_2H_7ON (*S. 1139—1140*).

2) *β-*Aethylhydroxylamin, Aminoläthan* $C_2H_5.NH.OH$ (*S. 1139*). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Hydroxylamin und C_2H_5J (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 48; HANTZSCH, HILLAND, *B.* **31**, 2065; vgl. dagegen DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 807). Beim Kochen von 1 Thl. m-Nitrobenzsynaldoxim-N-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 48) mit 7 Thln. conc. Salzsäure (KJELLIN, *B.* **26**, 2378). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduction von Nitroäthan in schwefelsaurer Lösung bei 15—20° (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 784). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 59—60° (unter Zersetzung). $D^{63,9}$: 0,9079 (BRÜHL, *B.* **26**, 2515). Brechungsquotienten und Dispersion: B., *Ph. Ch.* **16**, 214. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und kaltem Ligroïn. Verflüchtigt sich an der Luft völlig. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aethylamin. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Phenylcarbonimid. — Oxalat $C_2H_7ON.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 95°.

*Basen $C_4H_{11}ON$ (*S. 1139—1140*). c) $\beta\beta$-*Diäthylhydroxylamin* $(C_2H_5)_2N.OH$. *B.* Aus Hydroxylamin und C_2H_5J (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 800). Aus Diäthylamin und H_2O_2 (D., G., *Soc.* **75**, 1009). Aus dem Additionsproduct, welches Diphenylnitrosamin (Hptw. Bd. II, S. 338) mit Zinkäthyl (Hptw. Bd. I, S. 1522) bildet, durch Zersetzung mit Wasser (neben Diphenylamin und Zinkhydroxyd (LACHMAN, *B.* **33**, 1022). — Oel. Kp: 130—134° (unter Zersetzung) (D., G.); Kp_{15}: 47—49° (L.). Ungemein flüchtig, selbst mit Aetherdämpfen. $D^{15}{}_{15}$: 0,8771 (D., G.); 0,8784 (L.). Löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol und Aether. Schwach alkalisch. Reducirt Silbernitrat, Quecksilberchlorid und beim Erhitzen Kupfersulfat. Durch Reduction mit HJ entsteht Diäthylamin, durch Erhitzen in schwach essigsaurer Lösung auf 170—180° Aethylamin und Acetaldehyd. — $C_4H_{11}ON.HCl$. Schuppen. Schmilzt unscharf bei 55—65°. Reagirt stark sauer und verliert leicht HCl. — Oxalat $(C_4H_{11}ON)_2.H_2C_2O_4$. Krystalle. Schmelzp.: 136—137°.

Triäthyloxamin $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_3NO$. *B.* Aus $\beta\beta$-Diäthylhydroxylamin und C_2H_5J entsteht das Hydrojodid (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 802; LACHMAN, *B.* **33**, 1029). Die Base entsteht aus Triäthylamin und H_2O_2 (D., G., *Soc.* **75**, 1006). — Farblose,

krystallinische Masse (als Base nicht analysirt). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Aether. Wird beim Erhitzen zersetzt. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Kochen. Giebt Niederschläge mit $CuSO_4$ und $AgNO_3$. Beim Erhitzen der Lösung des Sulfats auf 200° entstehen Condensationsproducte des Acetaldehyds und Diäthylamin. Durch Reduction entsteht Triäthylamin. — $(C_2H_5)_3NO.HCl$. Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser. — $[(C_2H_5)_3NO]_2H_2PtCl_6$. Nadeln aus Alkohol-Aether. Krystallisirt aus Wasser in Prismen mit $2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_2H_5)_3NO.HAuCl_4$. Gelber, öliger Niederschlag. — $(C_2H_5)_3NO.HJ$. Hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. — Sulfat. Rosettenförmige Krystalle. — Pikrat $(C_2H_5)_3NO.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 164°.

Triäthylaminoxyd von BEWAD $(C_2H_5)_3NO$ *s. Hptw. I, S. 1127 und Spl. I, S. 603.*

Nitroäthylisonitramin (Nitroderivat des Aethylnitrosohydroxylamins?) $C_2H_5O_4N_3 = CH_3.CH(NO_2).N_2O_2H$. Ist in freiem Zustande unbeständig. Das zerfliessliche Natriumsalz bildet sich aus Nitroäthan durch Stickoxyd bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. $NaOC_2H_5$. — Baryumsalz $C_2H_3O_4N_3Ba$. Kleine, farblose Täfelchen, aus der Natriumsalzlösung durch $Ba(OH)_2$. Fast unlöslich in Wasser; kann mit Wasser einige Zeit ohne Zersetzung erwärmt werden. Explodirt beim Erhitzen in trockenem Zustande. Mineralsäuren zersetzen es unter lebhafter Entwickelung von Stickstoffoxyden und Bildung von Aethylnitrolsäure (S. 62) (W. TRAUBE, *A.* **300**, 107).

3. Propylhydroxylamine C_3H_9ON.

1) *β-Normalpropylhydroxylamin* $CH_3.CH_2.CH_2.NH.OH$. *B.* Beim Kochen von m-Nitroisobenzaldoxim-Propyläther mit Salzsäure, neben m-Nitrobenzaldehyd (KJELLIN, *B.* **30**, 1892). Aus n-Nitropropan durch elektrolytische Reduction: PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 784. — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: ca. 46°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Sehr flüchtig. Reagirt basisch. Reducirt FEHLING'sche Lösung stark.

ββ-Dipropylhydroxylamin $C_6H_{15}ON = (C_3H_7)_2N.OH$. *B.* Aus Hydroxylamin und n-Propyljodid bei 3-stdg. Erhitzen in Methylalkohol (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 803). Aus Dipropylamin (S. 605) und Wasserstoffsuperoxyd (D., G., *Soc.* **75**, 1010; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **33**, 159). Entsteht neben Propylen durch Erhitzen von Tripropyloxamin (s. u.) im Vacuum (M., W.). — Krystallmasse; Kp_{30}: 72—74° (M., W.). Kp: 153° bis 156° (D., G.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Riecht pfefferminzartig. Reducirt $CuSO_4$, $AgNO_3$ und $HgCl_2$. Giebt ein krystallinisches Acetylproduct. Durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali entsteht Dipropylamin. — Oxalat $C_6H_{15}ON.H_2C_2O_4$. Rosettenförmige Krystalle aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tripropyloxamin $C_9H_{21}ON = (C_3H_7)_3NO$. *B.* Aus Tripropylamin und Wasserstoffsuperoxyd (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 1008; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **33**, 160). — Sehr zerfliessliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum glatt in ββ-Dipropylhydroxylamin und Propylen; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entsteht daneben auch Tripropylamin. — $(C_3H_7)_3NOHCl$. Krystalle aus Alkohol-Aether. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schmelzp.: ca. 90°. — $[(C_3H_7)_3NO]_2H_2PtCl_6$. Orangerothe Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 174—175°. — $(C_3H_7)_3NO.HAuCl_4$. Goldfarbige Krystalle aus Wasser. — Pikrat $(C_3H_7)_3NO.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 129—130°.

Nitropropylisonitramin $C_3H_7O_4N_3 = C_2H_5.CH(NO_2).N_2O_2H$. Ist in freiem Zustand nicht beständig. — Natriumsalz $C_3H_5O_4N_3Na_2 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus Nitropropan durch NO und $NaOC_2H_5$ (W. TRAUBE, *A.* **300**, 109). Nädelchen, nicht zerfliesslich. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Explodirt heftig beim Erhitzen. Durch Ansäuern entsteht Propylnitrolsäure (S. 64).

2) *β-Isopropylhydroxylamin* $(CH_3)_2CH.NH.OH$. *B.* Beim Kochen von m-Nitroisobenzaldoxim-Isopropyläther mit Salzsäure, neben m-Nitrobenzaldehyd (KJELLIN, *B.* **30**, 1891). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 87°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Aether. Sublimirt unter 25 mm Druck bei 40° in sehr langen, seideglänzenden Nadeln. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. — $C_3H_9ON.HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: ca. 55°. Giebt bei der trockenen Destillation Aceton und Salmiak (K., *B.* **30**, 1895).

ββ-Diisopropylhydroxylamin $C_6H_{15}ON = (C_3H_7)_2NOH$. *B.* Durch Erhitzen von Hydroxylamin und Isopropyljodid in methylalkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 804). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp: 137—142°. Reducirt Cu-, Ag- und Hg-Salze.

4. Pentylhydroxylamin $C_5H_{13}ON$.

Nitropentylisonitramin $C_5H_{11}O_4N_3 = C_4H_9.CH(NO_2).N_2O_2H$. *B.* Entsteht als Natriumsalz aus Nitropentan durch 2 Mol.-Gew. $NaOC_2H_5$ und Stickoxyd. Das Natriumsalz ist zerfliesslich. — Baryumsalz $C_5H_9O_4N_3Ba$, aus dem Natriumsalz mit $Ba(OH)_2$. Schwer löslich in Wasser (W. TRAUBE, *A.* **300**, 110).

B. *Basen $C_nH_{2n+1}N$ (*S. 1140—1146*).

1. *Vinylamin $C_2H_5N = CH_2:CH.NH_2$ (*S. 1140*) ist nach HOWARD, MARCKWALD (*B.* **32**, 2036; vgl. auch M., *B.* **33**, 764) als **Dimethylenimin** $\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>NH$ zu formuliren. *B.* Man destillirt 40 g $CH_2Br.CH_2(NH_2).HBr$ (S. 601) mit 100 ccm Kalilauge von 33% ({GABRIEL, *B.* **21**, 2665;} GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2929). — Flüssig. Kp_{758}: 55—56°. D^{24}: 0,8321. Mischbar mit Wasser. Riecht stark ammoniakalisch. Bildet an der Luft Nebel. Reducirt bei gewöhnlicher Temperatur weder in alkalischer, noch neutraler, noch saurer Lösung Permanganat. Addirt H_2S zu Thioäthylamin (Hptw. Bd. I, S. 1172) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 2497). Liefert mit überschüssiger Schwefelsäure Aminoäthylschwefelsäure (s. Hptw. Bd. I, S. 1170). Mit CH_3J entsteht Jodäthyltrimethyliumjodid (S. 601). Mit CS_2 + Aether entsteht μ-Mercaptothiazolin. Mit Phenylsenföl entsteht Dimethylen-Phenylthioharnstoff. — Oxalat $C_2H_5N.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 115° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

*Verbindung $C_2H_5N.H_2SO_4$ (*S. 1140, Z. 12 v. u.*) s. *Aminoäthylschwefelsäure (Hptw. Bd. I, S. 1170).*

*Vinyltrimethyliumhydrat, Neurin $C_5H_{13}ON = C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$ (*S. 1141*). *B.* {Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, ...)}; vgl. dazu: GULEWITSCH, *H.* **27**, 79). — Neurin wird gefällt durch Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumzinkjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Bromwasser, $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$, Gerbsäure und Pikrinsäure; nicht gefällt durch Quecksilbercyanid (G., *H.* **26**, 177). Physiologische Wirkung: MOTT, HALIBURTON, *C.* **1899** II, 61. — $C_5H_{12}NCl + HgCl_2$. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 198,5—199,5° (G., *H.* **26**, 184). — $C_5H_{12}NCl + 6HgCl_2$. Tafelförmige, asymmetrische Krystalle. Schmelzp.: 230,5—234°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser (G.). — $*(C_5H_{12}NCl)_2.PtCl_4$. Regulär. Schmelzp.: 195,5—198°, unter starker Zersetzung. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 2,66 Thle. Salz (G., *H.* **26**, 180). — $*C_5H_{12}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 228—232°. 100 Thle. lösen bei 21,5° 0,297 Thle. Salz (G.). — Pikrat $C_6H_2(NO_2)_3.O.N(CH_3)_3CH:CH_2$. Federartig gruppirte, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 263—264°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, Wasser und Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther. 100 Thle. Wasser lösen 1,09 Thle. bei 23° (G.).

2. *Basen C_3H_7N (*S. 1141—1144*).

1) ***1-Aminopropen, Isoallylamin*** $CH_3.CH:CH.NH_2$ (*S. 1141*) oder ***Methyldimethylenimin*** $\begin{matrix}CH_3.CH\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>NH$?. *B.* Man übergiesst je 40 g rohes, bromwasserstoffsaures β-Brompropylamin (S. 604) mit 100 ccm Kalilauge von 33% und destillirt ca. 20 ccm der Lösung ab (GABRIEL, HIRSCH, *B.* **29**, 2747). Das Destillat versetzt man mit festem Kali und fractionirt das gefällte Oel, nach dem Entwässern über festem Kali und Natrium. Zunächst geht Isoallylamin über, dann die polymere Verbindung (s. u.). — Oel. Kp_{751}: 66—67°. D^{16}: 0,812. Mischbar mit Wasser. Sehr hygroskopisch. Raucht an der Luft. Wird durch Wasser bald zersetzt. Giftig. Verbindet sich mit HBr zu β-Brompropylaminhydrobromid. Mit SO_2 entsteht β-Methyltaurin (Hptw. Bd. I, S. 1181). Beim Erhitzen des mit CS_2 + Aether erhaltenen Productes entsteht $\mu\beta$-Mercaptomethylthiazolin (Hptw. Bd. I, S. 1176). — $(C_3H_7N)_2.2HCl.PtCl_4$ (über H_2SO_4). Orangerothes Krystallpulver.

Polymere Verbindung $(C_3H_7N)_2$. *B.* Entsteht neben 1-Aminopropen (s. o.) aus bromwasserstoffsaurem β-Brompropylamin und Kalilauge (GABRIEL, HIRSCH, *B.* **29**, 2751). — Kp: 143—145°.

2) ****Allylamin, 3-Aminopropen*** $CH_2:CH.CH_2.NH_2$ (*S. 1141—1144*). *Darst.* Man erwärmt Hexamethylenamin-Jodallylat (Spl. zu S. 1168) mit 3 Mol.-Gew. HCl und 12 Mol.-Gew. Alkohol von 95%, (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 294). Man kocht Allylsenföl (Hptw. Bd. I, S. 1283) mit der 4-fachen Menge 20%iger Salzsäure, bis — nach etwa 5 Stunden —

alles Oel gelöst ist (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1125). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 305. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 779. HNO_2 erzeugt Allylalkohol (S. 82). — $C_3H_7N.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 105—110° (D.). — Pikrat $C_3H_7N.C_6H_3O_7N_3$. Derbe, citronengelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp. (nach vorgehendem Sintern): 140—141° (G., E.).

Methylallylamin $C_4H_9N = NH(CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Durch Methylirung von Allylamin (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 619). — Wasserhelle, mit Wasser unter Erwärmung mischbare Flüssigkeit. Kp: 64—66°. — $(C_4H_{10}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, in Alkohol unlösliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Schmelzp.: 164°.

Methylallylnitrosamin $C_4H_8ON_2 = N(CH_3)(C_3H_5)(NO)$. Oel. Kp: 170—174°. Ziemlich löslich in Wasser (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 619).

Methylallylnitramin $C_4H_8O_2N_2$. a) ***α-Derivat*** $CH_2:CH.CH_2.N(NO_2).CH_3$. *B.* Entsteht neben dem β-Derivat durch Kochen von Methylnitramin (S. 597) mit KOH, Allylbromid (S. 50) und Alkohol (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **15**, 198). Man verjagt den Alkohol, giebt zum Rückstande Wasser (nöthigenfalls NaOH) und schüttelt mit Aether aus. Die über K_2CO_3 entwässerte ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Erst geht das β-Derivat über. — Flüssig. Kp_{18}: 95—96°. D^{15}: 1,1015. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen KNO_2, Methylamin u. s. w. Ebenso wirkt Ag_2O unter Spiegelbildung. $KMnO_4$-Lösung erzeugt γ-Methylnitramino-αβ-Propylenglykol (Spl. zu S. 1177). Concentrirte Schwefelsäure wirkt ruhig ein.

b) ***β-Derivat, N-Methyl-O-Allylisonitramin*** $CH_3.N:NO.OC_3H_5$(?). *B.* Siehe das α-Derivat (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **15**, 207). — Stark riechendes Oel. Kp_{18-20}: 51—52°. D^{15}: 1,047. Leicht flüchtig. Beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge im Rohr wird Allylalkohol abgespalten. Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein.

Dimethylallylamin $C_5H_{11}N = N(CH_3)_2.(C_3H_5)$. *B.* Beim 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid (S. 50) mit 2 Mol.-Gew. Dimethylamin (S. 598) in 70%iger alkoholischer Lösung (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 619). — $(C_5H_{12}NCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Triäthylmonobromallylammoniumbromid $C_9H_{19}NBr_2 = (C_2H_5)_3(C_3H_4Br)N.Br$. *B.* Aus Triäthyldibrompropylammoniumbromid (S. 605) bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. KOH (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 621). — Hygroskopische Kryställchen. — $(C_9H_{19}NClBr)_2PtCl_4$.

*Allyldipropylamin $C_9H_{19}N = (C_3H_7)_2(C_3H_5)N$ (*S. 1142*). *Darst.* 15 g Dipropylamin (S. 605) und 9 g Allylbromid (S. 50) werden in Benzollösung erwärmt (MENSCHUTKIN, *Ж.* **31**, 43; *C.* **1899** I, 1067). — Kp: 150—152°. D^{16}: 0,7587. — Das Chlorhydrat ist zerfliesslich. — *$(C_9H_{19}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Hellorange Krystalle. — $C_9H_{19}N.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Schmelzp.: 88—89° unter Goldabscheidung.

Methyldiallylamin $C_7H_{13}N = N(CH_3)(C_3H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid (S. 50) mit 2 Mol.-Gew. Methylamin (S. 596) in wässeriger Lösung auf 100° (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 618). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 112°.

*Tetraallylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = (C_3H_5)_4N.OH$ (*S. 1143—1144*). — *Jodid $C_{12}H_{20}NJ$. Löslich in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung (ORLOW, *C.* **1897** I, 1156). — Tetraallylammoniumalaun $(C_{12}H_{20}N)Al(SO_4)_2.12H_2O$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, wasserfrei leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erhitzen nicht alle Schwefelsäure ab (O.).

3) ****Trimethylenimin*** $CH_2{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}NH$ (*S. 1144*). *B.* Durch Kochen von p-Toluolsulfotrimethylenimin (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit Amylalkohol und Natrium (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2032). — Flüssig. Kp_{748}: 63°. $D^{20,4}$: 0,8436. Raucht an der Luft. Riecht stark ammoniakalisch. Wird von Säuren leicht verändert. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Chlorhydrats entstehen γ-Chlorpropylamin (S. 604) und Zersetzungsproducte desselben. Durch KOH wird aus dem Salzrückstand ein Gemisch von Trimethylenimin mit einer Base $C_6H_{14}N_2$ vom Kp: ca. 160° abgeschieden. — *Au-Salz. Schmelzp.: 192°.

Nitrosotrimethylenimin $C_3H_6ON_2 = CH_2{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N.NO$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Trimethylenimin mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2035). — Gelbliches Oel. Kp: 196—197°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar.

3. *Basen C_4H_9N (*S. 1144*).

1) **α-Crotylamin, 1-Aminobuten(2)*** $CH_3.CH:CH.CH_2.NH_2$ (*S. 1144*). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 4,8 g salzsaurem 2-Chlorbutylamin (S. 606) mit

15 ccm Kalilauge von 33% und 20 ccm Wasser (BOOKMAN, *B.* **28**, 3114). — Schmelzp.: 195—196° (B.).

3) ****Aminotetramethylen*** $CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>CH.NH_2$ (*S. 1144*). Flüssig. Kp: 82° (PERKIN, *Soc.* **65**, 959). Riecht sehr stechend. Absorbirt CO_2. — $C_4H_9N.HCl$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. — *$(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Tiefgelber Niederschlag. Oktaëder (aus heissem Wasser). Wird bei 210—215° ganz schwarz.

4) ***Isocrotylamin*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.NH_2$ (?). *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 2 g salzsaurem γ-Chlorbutylamin (S. 607) mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge (5,4-fach normal) auf 180° (LUCHMANN, *B.* **29**, 1431). Man destillirt das Product mit Wasserdampf. Zur Reinigung wird das Oxalat dargestellt. — Kp: 80—90°. Sehr leicht flüchtig. — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Derivat unbekannter Constitution.

Dicrotylamin (?) $C_8H_{15}N = (C_4H_7)_2NH$. *B.* Beim Destilliren des durch 3½-stdg. Erhitzen auf 145° von 5 g Di-β-Aethoxybutylamin (Spl. zu S. 1176) mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) dargestellten bromwasserstoffsauren Bisbrombutylamins mit conc. Kalilauge (BOOKMAN, *B.* **28**, 3118). — Pikrat $C_8H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 172—173°.

4. *Basen $C_5H_{11}N$ (*S. 1144—1145*).

S. 1144, Z. 5 v. u. statt: „Tetramethylencarbonsäureamid" lies: „Tetramethylencarbonsäurenitril".

5) ***Aminocyclopentan*** $CH_2<{CH_2.CH.NH_2 \atop CH_2.CH_2}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 22 g Cyclopentanoxim (S. 551) in 400 g absolutem Alkohol rasch mit 25 g Natrium, so dass die Flüssigkeit stets in geringem Sieden bleibt (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 325). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 106—108° (i. D.). Mischbar mit Wasser. — $C_5H_{11}N.HCl$. Zerfliessliche Nadeln oder Blättchen. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelber, schuppiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser. — $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$ (über H_2SO_4). Seideglänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethylaminocyclopentan $C_7H_{15}N = {CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Methylirung des Aminocyclopentans bis zum quaternären Jodid, Umsetzung desselben mit AgCl und Destillation des Chlorids (MUGDAN, *A.* **298**, 139). — Trimethylaminähnlich riechende Base. Kp: 133,5—135° (corr.). Unlöslich in Wasser. — Chlorhydrat. Farblose, sehr hygroskopische Blättchen. Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur HCl, indem es zerfliesst.

Derivat von ungewisser Constitution.

Verbindung $C_7H_{15}N = (CH_3)_2N.CH_2.CH(CH_3).CH:CH_2$ oder $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$?. *B.* Durch Destillation von β-Methyl-N-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid (Spl. zu Bd. IV, S. 25) mit der 4—5-fachen Menge festen Kalihydrats (EULER, *C.* **1898** I, 247). — Farbloses Oel. Kp: etwa 112—115°. Reducirt Goldchlorid. — Jodmethylat $C_7H_{15}N.CH_3J$. Nädelchen aus Methylalkohol. Giebt bei der Destillation mit festem KOH Isopren (S. 26).

5. *Basen $C_6H_{13}N$ (*S. 1145*).

1) ****Methylbutallylcarbinamin, 5-Aminohexen(1)*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ (*S. 1145*). **Thionylderivat** $C_6H_{11}ONS = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).N:SO$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 3 Mol.-Gew. 5-Aminohexen(1) mit 1 Mol.-Gew. $SOCl_2$ (MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2159). — Süsslich, aromatisch riechendes Oel. Kp: 156° bis 158°. D^{15}: 0,9986.

S. 1145, Z. 23 v. o. statt: „$C_9H_{19}NJ$" lies: „$C_9H_{20}NJ$".

3) ****3-Amino-1-Methylcyclopentan*** ${CH_3.CH.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.NH_2$ (*S. 1145*). Flüssig. In Wasser in allen Verhältnissen löslich. Kp_{754}: 124°. D^0_0: 0,8594. D^{20}_0: 0,8422. D^{20}_{20}: 0,8429. — Das Benzoylderivat schmilzt bei 115—117° (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 226; *C.* **1899** I, 1212). — Chlorhydrat inactiv. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln.

5) ***5-Aminohexen(2)*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. **5-Dimethylaminohexen(2)-Jodmethylat, Tetramethylpyrrolidinjodmethylat** $C_9H_{20}NJ = CH_3.CH:CH.CH_2.CH(CH_3).N(CH_3)_2.CH_3J$. *B.* Man destillirt eine Lösung von 1,2,5-Trimethylpyrrolidinjod-

methylat (Hptw. Bd. IV, S. 26) in wenig Wasser mit viel festem Kali und behandelt das Destillat mit CH_3J (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1549). — Schmelzp.: 187°.

6) ***1-Amino-2-Methylpenten(4)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$.

1-Dimethylamino-2-Methylpenten(4), Methylbutallylcarbindimethylamin $C_8H_{17}N = CH_2:CH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Dimethyl-β-Pipekolinammoniumhydroxyd (Hptw. Bd. IV, S. 28) (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 7). — Piperidinartig riechendes Oel. Kp: 129—130°. D^{15}: 0,767. Beim Einleiten von Salzsäure in die geschmolzene Base entsteht das Hydrochlorid des 1-Dimethylamino-2-Methyl-4-Chlorpentans (S. 611).

7) ***2-Amino-1-Methylcyclopentan*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH(NH_2) \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Aus einem secundären Nitroproduct, welches neben dem tertiären aus der von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Fraction 69—71° der kaukasischen Naphta erhältlich ist, durch Reduction. — Aus dem Amid der Hexanaphtencarbonsäure (S. 199) (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1224; *Ж.* **31**, 214; *C.* **1899** I, 1213). — Flüssig. Kp_{738}: 121—122°. Sehr wenig löslich in Wasser. D^0_0: 0,8179. D^{20}_0: 0,8006. — Chlorhydrat. Zerfliessliche Nadeln. — $(C_6H_{13}N)_2.H_2PtCl_6$. Mikroskopische, dunkelgelbe Nädelchen aus Wasser; schwer löslich in Alkohol; zersetzt sich bei 240°. — $(C_6H_{13}N).HAuCl_4 + H_2O$. Glänzende, hellgelbe Blättchen oder Nädelchen aus Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether.

8) ***1-Amino-1-Methylcyclopentan*** $\begin{matrix} CH_3.C(NH_2).CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Sn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, KONOWALOW, *B.* **28**, 1236; M., *B.* **30**, 1223; *Ж.* **31**, 231; *C.* **1899** I, 1212). — Rauchende, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. In Wasser leicht löslich. Kp_{753}: 114°. D^0_0: 0,8367. D^{20}_0: 0,8197. — Chlorhydrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: oberhalb 240° (unter langsamer Zersetzung). — $(C_6H_{14}NCl)_2PtCl_4 + xH_2O$. Leicht verwitternde, orangefarbene Krystalle; in Wasser und wässerigem Alkohol leicht löslich, in absolutem Aether und Alkohol unlöslich. Bei 205° tritt Zersetzung ein. — $C_6H_{14}NCl.AuCl_3$ (bei 110°). Hellorange Nadeln; Schmelzp.: 172—174° (unter Zersetzung).

9) ***Aminocyclohexan*** $CH_2 < \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.NH_2$. *B.* Durch Reduction einer Lösung von 5 g Cyclohexanoxim (S. 552) in 200 g absolutem Alkohol mit 25 g Natrium (BAEYER, *A.* **278**, 103). Aus der Nitroverbindung durch Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 22). — Schwach rauchende, nach Ammoniak riechende farblose Flüssigkeit. Kp_{768}: 134° (M.). D^{20}_0: 0,86478. Brechungscoëfficient: KONOWALOW, *Ж.* **27**, 420. Zieht begierig CO_2 an. Riecht nach Coniin. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure: M., *B.* **30**, 1225. — $C_6H_{13}N.HCl$. Schmelzp.: 204° (B.); 206—207° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_6H_{13}N.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 190—191° (unter Bräunung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $C_6H_{13}N.HBr$. Lange, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ schöne, hochrothe Doppelsalze von salzsaurem Amin mit $PtBr_4$ und $AuBr_3$.

6. *Basen $C_7H_{15}N$ (*S. 1146*).

2) ***2-Amino-3-Methylhexen(5)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(CH_3).CH(CH_3).NH_2$. *B.* Aus 3-Methylhexen(5)-on(2)-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Eisessig, wie bei 5-Aminohexen(1) (s. Hptw. Bd. I, S. 1145) (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 12). — Piperidinartig riechendes Oel. Kp: 133—136°. D^{15}: 0,793. Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung entsteht 2-Amino-3-Methyl-5-Chlorhexan-Hydrochlorid (S. 612). — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4). Orangefarbene Blätter. Schmelzp.: 157—158° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser.

3) ***Aminocycloheptan, Suberylamin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 30.*

4) ***3-Amino-1-Methylcyclohexan*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 30.*

6a. Basen $C_8H_{17}N$.

1) ***2-Methyl-6-Aminohepten(2)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Bei Reduction des Oxims vom natürlichen Methylheptenon (S. 553, 3a, Nr. 1) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **309**, 25). — Flüssig. Kp: 166—167°. D^0: 0,7975. n_D^{20}: 1,44607. — Beim Sättigen der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure entsteht ein Salz

$C_8H_{18}NCl.HCl$ vom Schmelzp.: 150°. — $C_8H_{17}N.HCl$. Zerfliesslich. — Platinsalz. Schmelzp.: 165°. — Pikrat. Schmelzp.: 112°. — Oxalat $(C_8H_{17}N)_2.H_2C_2O_4$. Schmelzpunkt: 203°.

2) ***Base*** $C_8H_{17}N$ aus Dihydrociscampholytsäureamid *s. Hptw. Bd. IV, S. 40.*

7. *Basen $C_9H_{19}N$ (*S. 1146*).

1) ****Aminononaphten*** $C_9H_{17}.NH_2$ (*S. 1146*). a) ***Secundäres Derivat.*** *B.* Durch Reduction von secundärem Nitrononaphten (Spl. zu Bd. II, S. 15) mit Sn + Salzsäure (Konowalow, *Ж.* **25**, 409). — Flüssig. Kp: 175,5—177,5°. D^0: 0,8434. $D^{20}{}_0$: 0,8273. Mol. Brechungsvermögen: 45,62. — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4). Gelber Niederschlag. Schuppen (aus heissem Wasser).

b) ***Tertiäres Derivat.*** *B.* Entsteht bei der Reduction von tertiärem Nitrononaphten mit Sn + Salzsäure (Konowalow, *Ж.* **25**, 413). — Flüssig. Kp_{751}: 173—175° (i. D.). D^0: 0,8485. $D^{20}{}_0$: 0,8329. Mol. Brechungsvermögen: 45,32. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{19}N.HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Ligroïn. — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Kryställchen. Leicht löslich in heissem Wasser.

2) ****Camphelylamin*** $C_9H_{17}.NH_2$ (*S. 1146*). *B.* Aus ab-Dicamphelylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1301) und Kali (Errera, *G.* **23**, II, 501). — Schmelzp.: 43°. Kp: 175,5° (i. D.). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit $AgNO_3$ entstehen Campholen C_9H_{16} (S. 28) und Camphelylalkohol (S. 85). — *$C_9H_{19}N.HCl$. Monokline (La Valle, *G.* **23** II, 501) Tafeln.

3) ***4^1-Amino-4-Aethyl-6-Chlorhepten(1)*** $C_9H_{18}NCl = CH_3.CHCl.CH_2.CH(C_3H_5).CH(NH_2).CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in 4^1-Amino-4-Aethyl-Heptadiën(1,6) (S. 622) (Jacobi, Merling, *A.* **278**, 16). — Durchdringend riechendes Oel. Geht selbst in der Kälte allmählich in 2,5-Dimethyl-3-Allylpyrrolidin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 54) über; rasch erfolgt diese Umwandelung in der Wärme. — $(C_9H_{18}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 158—159° (unter Zersetzung).

4) ***2-Methyl-3-Methylen-6-Aminoheptan*** $(CH_3)_2CH.C(:CH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Bei Reduction von Thujaketonoxim (S. 553) in alkoholischer Lösung (Wallach, *A.* **309**, 21). — Kp_{26}: 78—79°.

5) ***5-Amino-1,1,3-Trimethyl-Cyclohexan, Dihydroisophorylamin*** $(CH_3)_2C<{CH_2.CH(CH_3)\atop CH_2.CH(NH_2)}>CH_2$. *B.* Durch Reduction von Isoacetophoronoxim (S. 556) mit Natrium und Alkohol (Knoevenagel, *A.* **297**, 191). Aus der Formylverbindung durch starke Salzsäure; diese entsteht aus Isoacetophoron (S. 526) beim Kochen mit Ammoniumformiat (Kerp, Müller, *A.* **299**, 221). — Wasserhelles, stark basisch riechendes Oel. Kp: 183—185° (K., M.). Kp_{16}: 77° (Kn.). — Chlorhydrat. Weisse Krystallmasse. Ist bei 150° noch nicht geschmolzen. — Chloroplatinat. Sehr wenig löslich in Wasser. — Oxalat $(C_9H_{19}N)_2.C_2O_4H_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 221,5°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

6) ***α-Hexyltrimethylenimin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 41.*

8. *Basen $C_{10}H_{21}N$ (*S. 1146*).

3) ***Secundäres Amino-β-Dekanaphten*** $C_{10}H_{19}.NH_2$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (Spl. zu Bd. II, S. 16) durch Reduction mit Sn + Salzsäure (Rudewitsch, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 177). — Kp_{754}: 202—204°. $D^0{}_0$: 0,8683. $D^{20}{}_0$: 0,85499. $n_D{}^{20}$: 1,45679). — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.

4) ***Tertiäres Amino-β-Dekanaphten*** $C_{10}H_{19}.NH_2$. *B.* Analog dem vorigen (Rudewitsch). — Farblose, hygroskopische Flüssigkeit mit Ammoniakgeruch. Kp_{754}: 199—201°. $D^0{}_0$: 0,8675. $D^{20}{}_0$; 0,85305. $n_D{}^{20}$: 1,45209. — $C_{10}H_{21}N.HCl$. Würfel. Hygroskopisch.

5) ***Base*** $C_8H_{15}.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Durch Reduction des Oxims des Isolauronolsäuremethylketons (S. 557) $C_8H_{13}.C(NOH).CH_3$ mit Natrium in Alkohol (Blanc, *A. ch.* [7] 18, 245). — Flüssig. Kp_{760}: 190°. D^{15}: 0,9558. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{10}H_{21}N.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 230°. — $(C_{10}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

6) ***Tetrahydrocarvacrylamin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 41.*

7) ***l-Menthylamin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 41.*

8) ***d-Menthylamin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 42.*

9) ***i-2-Amino-1-Methyl-4-Isopropylcyclohexan*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 43.*

9. 5[1]-Amino-5-Aethyl-1,1,2,2,4-Pentamethylcyclopentan $C_{12}H_{25}N$ = $(CH_3)_2C \cdot C(CH_3)_2 / CH_2.CH(CH_3) > CH.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Bei der Reduction von α-Desoxymesityloxydoxim (S. 557) mit Natrium und Alkohol (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 319). — $C_{12}H_{25}N.HCl$. Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — $C_{12}H_{25}N.HBr$. Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 187—188°. — $2(C_{12}H_{25}N.HCl) + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

C. *Basen $C_nH_{2n-1}N$ (*S. 1146—1147*).

2. *Basen C_3H_5N (*S. 1146—1147*).

*Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd (*S. 1147*) oder Trimethylpropargylammoniumhydroxyd? $C_6H_{13}ON = (C_3H_3)N(CH_3)_3.(OH)$. Destillirt unzersetzt in Vacuum. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck findet partielle Spaltung im Trimethylamin und andere Producte statt (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 618). — $(C_6H_{12}NCl)_2.PtCl_4$. Braunrothe Nadeln oder Säulen. Unlöslich in Alkohol.

Triäthyltrimethinammoniumbromid $C_9H_{18}NBr = (C_2H_5)_3(C_3H_3)N.Br$. *B.* Aus Triäthyldibrompropylammoniumbromid (S. 605) bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Kalilauge (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 621). — Hygroskopisches Krystallmehl, aus Alkohol durch Aether gefällt. — Platindoppelchlorid $(C_9H_{18}NCl)_2.PtCl_4$.

2a. Aminocyclopenten C_5H_9N *s. Hptw. Bd. IV, S. 48.*

3. *Basen $C_6H_{11}N$ (*S. 1147*).

2) ***Tetrahydroanilin*** *s. Hptw. Bd. IV,* S. *50.*

3a. 3-Amino-1-Methylcyclohexen(6) $C_7H_{13}N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 50.*

3b. Basen $C_8H_{15}N$.

1) ***Diallyläthyl-Amin, 4[1]-Amino-4-Methyl-Heptadiën(1,6)*** $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. Natrium in die siedende Lösung von 10 g Diallylacetonitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) in Alkohol (OBERREIT, *B.* **29**, 2006). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 167°. Das Nitrit zerfällt gegen 80° in N_2 und Diallyläthylalkohol (S. 87). — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

2) ***5-Amino-1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3)*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 51.*

3) ***Base*** $C_8H_{15}N$ ***(aus Aceton u. Ammoniumformiat)*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 54.*

3c. Basen $C_9H_{17}N$.

1) ***4[1]-Amino-4-Aethyl-Heptadiën(1,6)*** $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Aus Diallylaceton-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Essigsäure (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 15). — Piperidinartig riechendes Oel. Kp: 174—176°. D^{15}: 0,826. Beim Einleiten von HCl-Gas entsteht 4[1]-Amino-4-Aethyl-6-Chlorhepten(1)-Hydrochlorid (S. 621). — $(C_9H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4). Niederschlag, aus feinen, orangefarbenen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 159—160° (unter Zersetzung).

2) ***α-Aminocampholen*** $(CH_3)_2C.C(:CH_2) / CH_2 \; CH_2 > CH.CH_2.NH_2$?. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf α-Campholenamid (Hptw. Bd. I, S. 1251 u. Spl. dazu) (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 108; *Bl.* [3] **21**, 973). — Flüssig. Kp: 185°. D^{15}: 0,8795. n_D: 1,4797. Wird durch Einwirkung von siedender Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) rasch in NH_4J und einen anscheinend mit Campholen (S. 28) identischen Kohlenwasserstoff gespalten. — $C_9H_{17}N.HCl$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 253°. — $(C_9H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. — Pikrat. Schmelzp.: 219°. — Das Oxamid schmilzt bei 131°, der Harnstoff bei 119—120°.

3) ***β-Aminocampholen*** $(CH_3)_2C.C(CH_3) / CH_2.CH_2 > C.CH_2.NH_2$?. *B.* Durch Behandlung des β-Campholenamids mit Kaliumhypobromit (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 107; *Bl.* [3] **21**,

[3] **21**, 973). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp: 185°. D^{15}: 0,8778. n_D: 1,4770. Geruch ammoniakalisch. — $C_9H_{17}N.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. — $(C_9H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Zersetzt sich oberhalb 200°. — Pikrat $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 228—229°. — Das Oxamid schmilzt bei 111—112°, der Harnstoff bei 108—109°.

4) ***Base*** $C_9H_{15}.NH_2$. *B.* Camphoceensäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) wird mit Natrium und Alkohol reducirt (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888). — Kp: 204—205°. Durch Einwirkung von Oxalester entsteht ein bei 148° schmelzendes Oxamid. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

5) ***Base*** $C_9H_{15}.NH_2$. *B.* Bei Reduction von Camphoceensäurenitril mit Natrium in Alkohol (neben der Base Nr. 4, s. o.) (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888). — Kp: 195°. Mit Oxalester entsteht ein bei 106—107° schmelzendes Oxamid. — Chlorhydrat. Schmelzpunkt: 175—176°. — Pikrat. Schmelzp.: 178°.

6) ***Base*** $C_9H_{15}.NH_2$. *B.* Durch Reduction des Nitrils $C_9H_{13}N$ (Spl. zu Bd. I, S. 1496) aus Fenchocamphoronoxim (S. 556) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1052).

Carbamid $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 131—132° (W.).

7) ***Base*** $C_9H_{17}N$ *(aus Isophoronoxim) s. Hptw. Bd. IV, S. 56.*

4. * Basen $C_{10}H_{19}N$

1) ******Camphylamin*** (*S. 1147*).

a) *α-***Camphylamin*** (*S. 1147*)

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C.CH.CH_2 \\ \quad | \quad CH_2 \quad | \\ CH_3.C:CH \ CH_2.NH_2 \end{array}$$

. {*B.* Beim Behandeln von α-Campholensäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1496 u. Spl. dazu) mit Zn und HCl (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* **18**, 1634) oder besser mit Alkohol und Natrium (GOLDSCHMIDT, *B.* **18**, 3297;} TIEMANN, *B.* **29**, 3008). — Kp_{25}: 111—112° (T., *B.* **29**, 3009). Rechtsdrehend. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. — $C_{10}H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Niederschlag.

S. 1147, Z. 14 v. u. statt: „Camphersäureanhydrid" lies: „Campheroximanhydrid".

b) β-***Camphylamin***

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CH.CH_2 \\ \quad | \quad CH \quad | \\ CH_3.CH.CH \ CH_2.NH_2 \end{array}$$

. *B.* Bei der Reduction von β-Campholennitril, gelöst in Alkohol, mit Natrium (TIEMANN, *B.* **30**, 245). — Kp: 196—198°. Gleicht völlig dem α-Camphylamin. Optisch inactiv. — $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$.

2) *Andere Basen $C_{10}H_{19}N$ s. Hptw. Bd. IV, S. 56—60.*

Base $C_{14}H_{27}N$ oder $C_{15}H_{29}N$ aus Poleiöl s. Hptw. Bd. IV, S. 60.

D. Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Base $C_9H_{15}N$. *B.* Beim Erhitzen von Thujaketonoxim (S. 553) mit P_2O_5 (WALLACH, *A.* **309**, 24). — Kp: 180—183°. D^{25}: 0,892. — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 179° (Zersetzung). — Pikrat $C_9H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich oberhalb 170°.

XXXIV. *Basen mit zwei Atomen Stickstoff (*S. 1148—1161*).

A. * Basen $C_nH_{2n+4}N_2$ (*S. 1148—1158*).

I. * Hydrazine $C_nH_{2n+1}.NH.NH_2$ (*S. 1148—1150*).

1. * Methylhydrazin $CH_6N_2 = CH_3.NH.NH_2$ (*S. 1148*). *B.* Bei der Reduction von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) mit Natriumamalgam und Alkohol (v. PECHMANN, *B.* **28**, 859). Beim Schütteln von wässeriger, überschüssiger Hydrazinhydratlösung mit CH_3J in der Kälte (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 60). — Vereinigt sich mit Benzaldehyd zu Tribenzalmethylhydrazin und Monobenzalmethylhydrazin (Spl. zu Bd. III, S. 38). —

Oxalat $(CH_6N_2)_8.(H_2C_2O_4)_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

Dimethylhydrazin $C_2H_8N_2$. a) ****a*-Dimethylhydrazin*** $(CH_3)_2N.NH_2$ (*S. 1148*). *B.* Bei der trockenen Destillation von Trimethylazoniumhydroxyd (s. u.) unter 150 mm Druck, neben anderen Producten (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 58). Bei der Einwirkung von CH_3J auf überschüssiges, in Wasser gelöstes Hydrazinhydrat in der Kälte (H., H.). — Kp_{753}: 63°. $D^{22,3}$: 0,7914. $n_D^{22,3}$: 1,40753 (BRÜHL, *B.* **30**, 160; *Ph. Ch.* **22**, 373). — *Oxalat $C_2H_8N_2.C_2H_2O_4$. Dünne, lange Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143°. Löslich in ca. 45 Thln. siedendem Alkohol.

b) ***s-Dimethylhydrazin, Methanhydrazomethan*** $CH_3.NH.NH.CH_3$. *B.* Man kocht das Reactionsproduct, welches bei 24-stdg. Erhitzen auf 120° eines innigen Gemenges aus 30 g Blei-Diformylhydrazin, 30 g groben Sand und wenig MgO mit 80 g CH_3J entsteht, mit mehreren Litern Wasser aus und dampft die filtrirte Lösung im Vacuum ein. Der Rückstand wird mit concentrirter Kalilauge und gepulvertem Kali versetzt und destillirt (HARRIES, KLAMT, *B.* **28**, 504). Beim 6-stdg. Erwärmen von symm. Diformyldimethylhydrazin (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit rauchender Salzsäure, neben Methylamin (H., HAGA, *B.* **31**, 63). — Flüssig. Kp: 50—60°. — $C_2H_8N_2.2HCl$. Zerfliessliche Blättchen. — $C_2H_8N_2.H_2SO_4$. Zerfliessliche Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — Oxalat $C_2H_8N_2.H_2C_2O_4$. Platte Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 132°. Löslich in 60 Thln. absolutem Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme.

Trimethylazoniumhydroxyd $C_3H_{12}ON_2 = NH_2.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Ag_2O auf die wässerige Lösung des Jodides (s. u.) (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 58). — Weisse, strahlige Masse von stark alkalischer Reaction. Zieht begierig CO_2 an. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. Liefert bei der trockenen Destillation unter 150 mm Druck a-Dimethylhydrazin (s. o.), Dimethylamin, Salmiak und eine die Augen heftig angreifende Substanz. Liefert beim Schütteln mit CH_3J und KOH Trimethylazoniumjodid. — Chlorid $C_3H_{11}N_2Cl = NH_2.N(CH_3)_3Cl$. *B.* Beim Digeriren des in Wasser gelösten Jodides mit überschüssigem AgCl (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 58). Hygroskopische, weisse Masse. — Jodid $C_3H_{11}N_2J = NH_2.N(CH_3)_3J$. *B.* Beim Schütteln von wässeriger Hydrazinhydratlösung mit CH_3J und KOH in der Kälte. Gefiederte Blättchen. Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol. Beim 6-stdg. Erhitzen mit CH_3J auf 125—130° entsteht Tetramethylammoniumjodid (S. 600).

2. *Aethylhydrazin $C_2H_8N_2 = C_2H_5.NH.NH_2$ (*S. 1149—1150*).

B. Bei der Reduction von Aethylnitramin (S. 601) mit Zink und Salzsäure (THIELE, MEYER, *B.* **29**, 963).

s-Diäthylhydrazin, Aethanhydrazoäthan $C_4H_{12}N_2 = C_2H_5.NH.NH.C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. s-Diäthyldiformylhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit 2 Thln. rauchender Salzsäure (HARRIES, *B.* **27**, 2279). — Flüssig. Kp_{758}: 84—86°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 155° entstehen NH_4Cl und C_2H_5Cl. Mit gelbem HgO entsteht $Hg(C_2H_5)_2$ (Hptw. Bd. I, S. 1525). Salpetrige Säure erzeugt Aethylnitrit. — $C_4H_{12}N_2.2HCl$. Blätter (aus HCl-haltigem Wasser). Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung).

3. Butylhydrazine $C_4H_{12}N_2$.

1) ***Normalbutylhydrazin*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH.NH_2$. **a-Methylbutylhydrazin** $C_5H_{14}N_2 = C_4H_9.N(CH_3).NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 125 g Zinkstaub in ein unter 10° gehaltenes Gemisch aus 25 g Methylbutylnitramin (S. 607), 200 g Wasser und 125 g Essigsäure (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 318). Man destillirt mit überschüssiger Natronlauge, fängt das Destillat in Salzsäure auf, verdunstet die saure Lösung und destillirt den Rückstand mit Natronkalk. Man erhitzt die erhaltene rohe Base mit dem gleichen Gewicht Oxalester auf 100° und zerlegt das gebildete Hydrazid durch conc. Kalilauge. — Flüssig. Kp_{38}: 50,5—51°. D^{15}: 0,8092. Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **30**, 161; *Ph. Ch.* **22**, 373. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether.

Methylbutyltetrazon $C_{10}H_{24}N_4 = [C_4H_9.N(CH_3)N:]_2$. *B.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine abgekühlte ätherische Lösung von Methylbutylhydrazin (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 321). — Kp_{18}: 119—120°. Bleibt bei —20° flüssig. D^{15}: 0,8798. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von Mineralsäuren zersetzt.

2) ***Isobutylhydrazin*** $(CH_3)_2CH.CH_2.NH.NH_2$. **s-Diisobutylhydrazin** $C_8H_{20}N_2 = [(CH_3)_2CH.CH_2.NH.]_2$. *B.* Bei der Reduction von Isobutylidenazin (S. 489) mittels Natrium und Alkohol neben Isobutylamin (FRANKE, *M.* **19**, 530). — Wasserhelles, stark alkalisches Oel. Reducirt stark Silberlösung und liefert die Carbylaminreaction. — $C_8H_{20}N_2.2HCl$. Schmelzp.: 175° unter Zersetzung.

2. *Diaminbasen (*S. 1150—1158*).

Primäre Diamine werden durch Nitrosylchlorid in Xylollösung unter Entwickelung von N in Dichloride $C_nH_{2n}Cl_2$ und Monochloride $C_nH_{2n-1}Cl$ übergeführt (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25). Einwirkung von Königswasser: vgl. SOLONINA, *Ж.* **30**, 822; *C.* **1899** I, 254).

Physiologische Wirkung der Diamine: POHL, *A. Pth.* **41**, 97.

Bestimmung und Unterscheidung von Monoaminen durch thermochemische Messungen und Titration mit zwei Indicatoren: BERTHELOT, *C. r.* **129**, 694.

I. *Methylenbasen (*S. 1151*).

Tetramethylmethylendiamin $C_5H_{14}N_2 = CH_2[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Formaldehyd (S. 465) und Dimethylamin (HENRY, *B.* **26** Ref., 934). — Kp: 85°. $D^{18,7}$: 0,7491.

***Tetraäthylmethylendiamin** $C_9H_{22}N_2 = CH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ (*S. 1151*). Flüssig. Kp: 168°. $D^{18,7}$: 0,8105 (HENRY).

***Tetrapropylmethylendiamin** $C_{13}H_{30}N_2 = CH_2[N(C_3H_7)_2]_2$ (*S. 1151*). Kp: 225—230° (nicht unzersetzt). D^{18}: 0,8014 (HENRY).

Triformalmethylamin, Trimethyltrimethylentriamin $C_6H_{15}N_3 = (CH_2:NCH_3)_3 = CH_3.N<\begin{smallmatrix}CH_2.N(CH_3)\\CH_2.N(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Durch Eintragen einer wässerigen Methylaminlösung (S. 596) in Formaldehydlösung (HENRY, *B.* **26** Ref., 934; CAMBIER, BROCHET, *Bl.* [3] **13**, 404). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —27°. — Kp: 166°. $D^{18,7}$: 0,9215. Kp_{743}: 162,5° (DUDEN, SCHARFF, *B.* **28**, 937). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Liefert beim Einleiten von trockenem H_2S Methylthioformaldin (S. 471) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **9**, 121). Schwefelkohlenstoff erzeugt sofort Dimethylformocarbothialdin (s. u.). — $[(C_2H_5N.HCl)_2.PtCl_4]_3$ (C., BR.). — Pikrat $C_6H_{15}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Chloroform). Schmelzp.: 127—128° (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 252). Leicht löslich in Wasser.

Dimethylformocarbothialdin $C_5H_{10}N_2S_2 = CS<\begin{smallmatrix}N(CH_3).CH_2\\S \quad N(CH_3):CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Vermischen von Trimethyltrimethylentriamin mit CS_2 (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **9**, 122). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CS_2, $NH_2.CH_3$ und Formaldehyd. $KMnO_4$-Lösung oxydirt zu H_2SO_4. Beim Kochen mit CH_3J + Alkohol entstehen $CH_2(O.C_2H_5)_2$ (S. 468) und jodwasserstoffsaurer Methyliminodithiolkohlensäuredimethylester $C_4H_9NS_2.HJ$ (s. u.).

Methyliminodithiolkohlensäuredimethylester $C_4H_9NS_2 = N(CH_3):C(S.CH_3)_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Dimethylformocarbothialdin (s. o.) mit CH_3J und Alkohol (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **9**, 124): $CS<\begin{smallmatrix}N(CH_3)\\S.N(:CH_2)(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2 + 2CH_3J + 5C_2H_5OH = C_4H_9NS_2.HJ + NH_2(CH_3).HJ + 2CH_2(OC_2H_5)_2$. — Flüssig. Kp: 192°. Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° entstehen CO_2, Rhodanammon, $CH_3.SH$ u. s. w. Salzsäure spaltet bei 160° in COS, $CH_3.NH_2$, $CH_3.SH$ u. s. w. — $(C_4H_9NS_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_4H_9NS_2.HJ$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Triformaläthylamin, Triäthyltrimethylentriamin $C_9H_{21}N_3 = C_2H_5.N<\begin{smallmatrix}CH_2.N(C_2H_5)\\CH_2.N(C_2H_5)\end{smallmatrix}>CH_2$. Schmilzt nach dem Erstarren bei —45° bis —50°. Kp: 207—208°. $D^{18,7}$: 0,8923 (HENRY, *B.* **26** Ref., 934). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Diäthylformocarbothialdin $C_7H_{14}N_2S_2 = CS<\begin{smallmatrix}N(C_2H_5)\\S.N(C_2H_5)(:CH_2)\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Aus Triäthyltrimethylentriamin (s. o.) und CS_2 (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 899). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75°.

Triformalpropylamin, Tripropyltrimethylentriamin $C_{12}H_{27}N_3 = C_3H_7.N<\begin{smallmatrix}CH_2.N(C_3H_7)\\CH_2.N(C_3H_7)\end{smallmatrix}>CH_2$. Bleibt bei —75° flüssig. Kp: 248°. $D^{18,7}$: 0,880 (HENRY, *B.* **26** Ref., 934). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

2. *Aethylenbasen (*S. 1152—1155*).

***Aethylendiamin, 1,2-Diaminoäthan** $C_2H_8N_2 + H_2O = NH_2.CH_2.CH_2.NH_2 + H_2O$ (*S. 1152*). Sehr leicht flüchtig mit Aetherdämpfen. Löslich in etwa 300 Thln. Aether

(KNORR, *B.* **30**, 912 Anm.). Lösungswärme, Neutralisationswärme, Hydratationswärme: BERTHELOT, *C. r.* **129**, 322. Wird aus seiner wässerigen 50%igen Lösung durch KOH abgeschieden (KNORR). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 308. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 781. Verhalten gegen SO_2 vgl. MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1011. Beim Destilliren des Chlorhydrates mit Natriumacetat bildet sich Aethenyläthylendiamin (Hptw. Bd. I, S. 1238 u. Spl. dazu). Liefert mit Thiophosgen + $CHCl_3$ die Verbindung $C_6H_{10}N_4S$ (Spl. zu Bd. I, S. 1324). Einwirkung auf Aldehyde: KOLDA, *M.* **19**, 609. — $HgCl_2(C_2H_8N_2.2HCl)_2$. Kleine Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 297° (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3073). — $CoCl_2(C_2H_8N_2.2HCl)_2$. Blaue Tafeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 207). — $CuCl_2(C_2H_8N_2.2HCl)$. Bräunlichgelbe, quadratische Tafeln (K., *Z. a. Ch.* **17**, 207). — $PdCl_2.(C_2H_8N_2).2HCl$. Rothbraune, violett schimmernde Platten (K., *Ж.* **31**, 688; *C.* **1900** I, 9). Zersetzt sich allmählich, beim Kochen schnell, unter Bildung von $PdCl_2(C_2H_4.N_2H_4)$. — *Succinat $C_2H_8N_2.C_4H_6O_4$. Schmelzp.: 182—184° (unter Zersetzung) (MASON, *Soc.* **55**, 10); 195° (ANDERLINI, *G.* **24** I, 398). — Fumarat $C_2H_8N_2.C_4H_4O_4$. Krystallpulver. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung) (A., *G.* **24** I, 400). Unlöslich in Alkohol. — Maleat $C_2H_8N_2.C_4H_4O_4$ (A.). — Aepfelsaures Salz $C_2H_8N_2.C_4H_6O_5$. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 198° (unter Zersetzung) (A.). Unlöslich in Alkohol.

Aethylendiamin und Metallsalze. Leitfähigkeit und Gefrierpunktsdepression der Aethylendiaminkobaltsalze: PETERSEN, *Ph. Ch.* **22**, 417. — Triäthylendiaminzinksalze (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 221). $[Zn(C_2H_8N_2)_3]Cl_2$. *B.* Beim Verdunsten einer mit 3 Mol.-Gew. Aethylendiamin versetzten $ZnCl_2$-Lösung. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $[Zn(C_2H_8N_2)_3]Br_2$. Tafelartige Krystalle. — $[Zn(C_2H_8N_2)_3]J_2$. — $[Zn(C_2H_8N_2)_3](NO_3)_2$. Nadeln aus Wasser. Sehr hygroskopisch. — $[Zn(C_2H_8N_2)_3]SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Triäthylendiamincadmiumsalze (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 225). $[Cd(C_2H_8N_2)_3]Cl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $[Cd(C_2H_8N_2)_3]Br_2$. Tafeln. — $[Cd(C_2H_8N_2)_3]J_2$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $[Cd(C_2H_8N_2)_3](NO_3)_2$. Hygroskopische Krystalle. — $[Cd(C_2H_8N_2)_3]SO_4$. Prismen. — Triäthylendiaminkobaltsulfat $[CO(C_2H_8N_2)_3]SO_4$. *B.* Bei Zusatz von Aethylendiamin zu einer $CoSO_4$-Lösung (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 229). Gelblichfleischfarbener Niederschlag. — Chlorokobaltit des *Aethylendiaminluteokobaltchlorids. $CoCl_2(CoCl_3.3C_2H_8N_2.5H_2O)$. Grüne Nadeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 223). — $CoCl_2(CoCl_3.3C_2H_8N_2)_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Nadeln oder Prismen (MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 155). — *Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid $Cl_2(Co.2C_2H_8N_2)Cl$ {.... JÖRGENSEN ....}; M., K., B., *Z. a. Ch.* **22**, 123. — Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid $[Co(NH_3)_2(C_2H_8N_2)_2]Cl_3 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltchlorids (M., K., B., *Z. a. Ch.* **22**, 149). Gelbe, trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Giebt mit $CoCl_2$ ein Doppelsalz $[Co(NH_3)_2(C_2H_8N_2)_2]Cl_3 + CoCl_2 + 2H_2O$. — Triäthylendiaminnickelsalze (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 210). $[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 + 2H_2O$ (W.; KURNAKOW, *Ж.* **31**, 688; *C.* **1900** I, 9). — $[Ni(C_2H_8N_2)_3]Br_2 + 2H_2O$. Violette Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $[Ni(C_2H_8N_2)_3]J_2 + 1H_2O$. Rothviolette Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $[Ni(C_2H_8N_2)_3](NO_3)_2$. Dunkelviolette Tafeln. — $[Ni(C_2H_8N_2)_3]SO_4$. Violette Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $[Ni(C_2H_8N_2)_3]S_2O_3$. Violett (K.). — Diäthylendiaminnickelsalze (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 229). $[Ni(C_2H_8N_2)_2]Br_2 + 2H_2O$. Blaue, blättrige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $[Ni(C_2H_8N_2)_2]J_2 + 2H_2O$. Graublaue Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — Tetraaquoäthylendiaminnickelsulfat $[Ni(OH_2)_4(C_2H_8N_2)]SO_4 + 1H_2O$. Blaue Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 239). — Palladiumverbindungen. $PdCl_2.(C_2H_8N_2)$. Feine, gelbliche Nadeln. 1 Thl. löst sich in 1000 Thln. Wasser von 17° (K.). — $PdCl_2.2(C_2H_8N_2)$. Farblose, prismatische Krystalle (K.) — Platinverbindungen. $CoCl_2.PtCl_2.2C_2H_8N_2$. Blaue Krystalle (K.). — $NiCl_2.PtCl_2.2(C_2H_8N_2)$. Sechsseitige, orangerothe Prismen (K.). — $NiCl_2.3(C_2H_8N_2)PtCl_2$. Blassrosa, mikroskopische Nadeln (K.). — $NiCl_2.2(C_2H_8N_2).PtCl_4$. Kleine, quadratische, orangerothe Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser (K.). — $NiCl_2.3C_2H_8N_2.PtCl_4$. Brauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser (W.). — Kupferverbindungen. $[Cu(C_2H_8N_2)_3](NO_3)_2 + 2H_2O$. Blauviolette Krystallblättchen (W., *Z. a. Ch.* **21**, 219). — $[Cu(C_2H_8N_2)_3]SO_4$. Reinblaue Nadeln. Sehr hygroskopisch (W.). — $[Cu(OH_2)_2(C_2H_8N_2)_2]Cl_2$. Rothblaue Krystallblätter. Leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* **21**, 233). — $[Cu(OH_2)_2(C_2H_8N_2)_2]SO_4$. Violette, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuCl_2(CoCl_3.3C_2H_8N_2.H_2O)$. Gelbbraune Krystalle (K.). — $CuCl_2.PtCl_4.2C_2H_8N_2.H_2O$. Grünlichgelbe Tafeln (K.). — $(CuCl_2)_2PtCl_2.2C_2H_8N_2$. Rothbraune Tafeln (K.). — Silberverbindungen. $(AgCl)_2C_2H_8N_2$. Weisse Schuppen, wird von Wasser und Alkohol zersetzt (K.). — $(AgCl.C_2H_8N_2)_2PtCl_2$. Hellrothe Tafeln (K.).

Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze $\left[Co{<}^{C_2O_4}_{(C_2H_8N_2)_2}\right]X = RX$ (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 145). — Freie Base R.OH, nur in wässeriger Lösung bekannt, durch Einwirkung von Ag_2O auf eine Lösung des Chlorids zu erhalten; die Lösung ist sehr beständig, kirschroth gefärbt, reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an und fällt aus den Salzen von Zn, Cu u. s. w. die Metallhydroxyde. — R.Cl + $3H_2O$. *B.* Durch Erhitzen des 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorids mit Oxalsäure. Dünne Blättchen mit ausgesprochenem Dichroismus (aus Wasser). Beim langsamen Verdunsten rubinrothe, tafelförmige, an der Luft verwitternde Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $R.HgCl_3$. Aus dem Chlorid und $HgCl_2$. Blättchen. — $R.AuCl_4$. Hellorangegelber, pulveriger Niederschlag. — R.Br. Dunkelrothe Krystallblättchen. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. — R.J. Zinnoberrothe Krystallblättchen. — $R.NO_3$. Krystallisirt oberhalb 30° wasserfrei in dunkelrothen, körnigen Krystallen, unterhalb 30° mit $2H_2O$ in blassrothen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem, sehr wenig in kaltem Wasser. 400 Thle. Wasser von 0° lösen 1 Thl. — $R.SO_4H + 1H_2O$. Rothe Nadeln aus heissem Wasser. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in verdünnter Schwefelsäure. — $R_2.SO_4 + 4H_2O$. Braunrothe, hexagonale Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — R.SCN. Dunkelrothe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $R_2.C_2O_4 + 2H_2O$. Aus der freien Base und Oxalsäure. Mattrosafarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dimethyläthylendiamin $C_4H_{12}N_2 = CH_3.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Dimethyl-Aethylendibenzolsulfamid mit überschüssiger, rauchender Salzsäure (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3074). — Flüssig. Kp: 119°. D^4: 0,848. D^{15}_4: 0,828. Riecht ammoniakartig. — $C_4H_{12}N_2.2HCl$. Seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 235—236° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_4H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$(?). Lange, orangerothe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 209° (unter Zersetzung). — $C_4H_{12}N_2.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Nädelchen. Kleine, goldgelbe Prismen (aus Salzsäurehaltigem Wasser). — Pikrat $C_4H_{12}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Glänzende Blättchen aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 215—216°.

Dinitrosodimethyläthylendiamin $C_4H_{10}O_2N_4 = CH_3.N(NO).CH_2.CH_2.N(NO).CH_3$. Schwach gelbgrüne Blätter (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 60—61° (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3076). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Tetramethyläthylendiamin $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2N.C_2H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Aethylenbromid (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1357, 1374). Aus Thebainmethyljodid durch KOH (F., M.). — $C_6H_{16}N_2.2HCl$. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $C_6H_{16}N_2.H_2PtCl_6$. Sintert bei 245°, ist bei 252° vollständig zersetzt. — $C_6H_{16}N_2.2HAuCl_4$. Ist bei 205° zersetzt.

Hexamethyläthylendiammoniumchlorid $C_8H_{22}N_2Cl_2 = C_2H_4N_2(CH_3)_6.Cl_2$. *B.* Man versetzt 5 g Aethylendiamin, gelöst in Holzgeist, allmählich unter Kühlung, mit 24 g CH_3J, verdünnt mit Alkohol und entfernt das Jod durch frisch gefälltes Ag_2O. Dieses wird 2 Mal wiederholt u. s. w. (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3073). — Aeusserst hygroskopisch. — $C_8H_{22}N_2Cl_2.PtCl_4$. Längliche Blättchen (aus heisser conc. Salzsäure). Schmelzp.: 286° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{22}N_2.(C_6H_2O_7N_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 262°.

Diäthyläthylendiamin $C_6H_{16}N_2$. a) ***s-Diäthyläthylendiamin** (*S. 1154, Z. 10 bis 13 v. o.*) $C_2H_5.NH.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzolsulfon-Diäthyläthylendiamin mit conc. Salzsäure auf 160° (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 222; SCHNEIDER, *B.* **28**, 3077). — Flüssig. Kp: 149—150°. Geht an feuchter Luft rasch in ein festes Hydrat über. — $C_6H_{16}N_2.2HCl$ (bei 100°). Nädelchen. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 259—261° (unter Zersetzung) (SCHN.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, kleine Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 223—224° (SCHN.). — $C_6H_{16}N_2.2HCl.AuCl_3 + H_2O$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 220° (SCHN.).

Dinitrosoderivat $C_6H_{14}O_2N_4 = C_2H_5.N(NO).CH_2.CH_2.N(NO).C_2H_5$. Gelbgrünes Oel (SCHNEIDER). Schwer löslich in Wasser.

b) ***a-Diäthyläthylendiamin*** $NH_2.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 23 g β-Bromäthylphtalimid mit 13 g Diäthylamin 3 Stunden lang auf 100° und zersetzt das entstandene Diäthylaminoäthyl-Phtalimid (1 Thl.) durch 2-stdg. Kochen mit 5 Thln. Salzsäure von 20% (RISTENPART, *B.* **29**, 2526). — Flüssig. Kp: 145°. $D^{18,5}$: 0,827. Raucht an feuchter Luft. — $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Längliche Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230° unter HCl-Entwickelung. — $C_6H_{16}N_2.2AuCl_3$. Flache, citronengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 161—163°. — Pikrat $C_6H_{16}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 211° unter Aufschäumen.

Methyläthylpropyläthylendiammoniumsalze s. VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727.

Aethylenthionaminsäure $C_2H_8O_2N_2S = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ CH_2.NH.SO_2H \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_2.NH_3 \\ CH_2.NH.SO_2 \end{matrix}$. *B.* Bildet sich allmählich durch Abspaltung von SO_2 aus der Aethylendithionaminsäure (s. u.) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1011). — Weisse, sehr hygroskopische Masse, die sich beim Erhitzen zersetzt.

Aethylendithionaminsäure $C_2H_8O_4N_2S_2 = (.CH_2.NH.SO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in die ätherische Lösung von wasserfreiem Aethylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1011). — Weisse, sich bald gelb färbende, hygroskopische Masse, welche sehr schnell 1 Mol. SO_2 verliert und in Aethylenthionaminsäure (s. o.) übergeht.

Thionyläthylendiamin $C_2H_4O_2N_2S_2 = OS:N.CH_2.CH_2.N:SO$. *B.* Beim Zutropfen von Thionylchlorid zu einer durch eine Kältemischung gekühlten ätherischen Lösung von wasserfreiem Aethylendiamin (M., G., *B.* **30**, 1009). — Hellgelbe, dickliche, wie Chlorkalk riechende Flüssigkeit bezw. bei $+5,5^0$ schmelzende Krystalle. Kp_{25}: 100°. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser allmählich unter hydrolytischer Spaltung in Lösung gebracht. Verharzt sehr bald. Condensirt sich mit Aldehyden zu Derivaten der Aethylenthionaminsäure.

***Diäthylendiamin, Piperazin** $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_4)_2.(NH)_2$ (*S. 1154*). *B.* Aus Natrium-Aethylenglykolat (S. 89) und Säurederivaten des Aethylendiamins durch Erhitzen auf 250° bis 350° (Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 67 811; *Frdl.* **III**, 954). Durch Erhitzen der Natriumverbindungen symmetrischer Diacyläthylendiamine mit wasserfreiem Glykol oder Aethylenbromid auf 200° (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 73 354; *Frdl.* **III**, 954). Durch Reduction von Aethylenoxamid (Hptw. Bd. I, S. 1366) mit Zinkstaub und Natronlauge (Ch. F. SCH., D.R.P. 66 461; *Frdl.* **III**, 951). Durch Verseifung der Acylsulfonderivate des Piperazins (Ch. F. SCH., D.R.P. 70 055, 70 056, 73 125, *Frdl.* **III**, 951—953; D.R.P. 100 232; *C.* **1899** I, 719). Durch Spaltung von Dibenzylpiperazin mittels verdünnter Salzsäure bei ca. 100° (Ch. F. SCH., D.R.P. 98 031; *C.* **1898** II, 743). Durch Erhitzen von α- oder β-Dinaphtylpiperazin mit Säuren oder Lösungen von $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ (Ch. F. SCH., D.R.P. 79 121; *Frdl.* **IV**, 1202). Durch Einwirkung von SO_2 auf Di-p-Nitrosophenylpiperazin (Hptw. Bd. II, S. 344 u. Spl. dazu), neben Aminophenolsulfosäuren (BAYER & Co., D.R.P. 74 628; *Frdl.* **III**, 957). Ueber Darstellung von Piperazin durch Spaltung mittels Alkalien oder Säuren bezw. Oxydation mittels CrO_3 aus substituirten Diphenylpiperazinen etc. vgl.: Ch. F. SCH., D.R.P. 60 547, 63 618, 65 347, 71 576, 77 351, 83 524; *Frdl.* **III**, 948—951; **IV**, 1201, 1203. Ueber Abscheidung und Trennung von anderen Basen mittels seiner Dinitrosoverbindung, sowie über Regenerirung aus letzterer vgl.: Ch. F. SCH., D.R.P. 59 222; *Frdl.* **III**, 946.

Kp: 140° (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 20). Mol. Verbrennungswärme: 705,6 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 687). Affinitätsconstante K = 0,0064 (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 312). Piperazin wird durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis über 200° nicht verändert (HERZ, *B.* **30**, 1585). Mit $COCl_2$ entsteht Tricarbonylpiperazin (Spl. zu Bd. I, S. 1301). Wasserhaltiges Piperazin liefert mit Oxaläther ätheroxalsaures Piperazin (s. u.), trockenes dagegen Diäthoxalylpiperazin (Spl. zu Bd. I, S. 1364). CO_2 + Alkohol erzeugt eine Verbindung $C_5H_{10}O_2N_2$ (s. u.). — $^*C_4H_{10}N_2.2HCl.H_2O$. Ein Mol.-Gew. des Dichlorhydrats absorbirt beim Lösen in 60 Thln. Wasser von 16° 6,0 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 687). — $C_4H_{10}N_2.2H_2SO_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle (HERZ). — Acetat $C_4H_{10}N_2.2C_2H_4O_2$. Entsteht auch bei der trockenen Destillation von salzsaurem Piperazin mit Natriumacetat. In Wasser leicht lösliche Krystalle (HERZ). — Aetheroxalsaures Piperazin $C_4H_{10}N_2.(OH.CO.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 23). Derbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 181°.

Additionsproducte. Hydrat $C_4H_{10}N_2.6H_2O$. Schmelzp.: 44°. Kp: 125—130° (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 688). — Additionsproduct mit CO_2. $C_5H_{10}O_2N_2$. *B.* Siehe oben (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 24). Krystallinischer Niederschlag. Unbeständig. — Additionsproduct mit CS_2. $C_5H_{10}N_2S_2$. *B.* Beim Zugeben von CS_2 zur Lösung von Piperazin in Alkohol (HERZ, *B.* **30**, 1585). Weissgelbe, unlösliche Verbindung, die bei 212° sublimirt. Durch Einwirkung von $HgCl_2$ oder alkalischer Pb-Lösung wird kein H_2S abgespalten. — Additionsproduct mit $COCl_2$ und HCl. $2C_4H_{10}N_2.COCl_2.2HCl = CO(C_4H_9N_2)_2.4HCl$. *B.* Aus Piperazin und $COCl_2$ bei 50° (HERZ, *B.* **30**, 1585). Weiss. Bräunt sich bei 200° und ist bei 270° verkohlt. Leicht löslich in Wasser, sonst schwer löslich. — Additionsproduct mit Formaldehyd $C_4H_{10}N_2.2CH_2O$. *B.* Aus Piperazin und 40%iger Formaldehydlösung bei 70° (HERZ, *B.* **30**, 1586). Grünliche, nach dem Trocknen bei 70° weisse Masse. Bräunt sich von 170° an und ist bei 225° verkohlt.

Trimethylpiperazoniumjodid $C_7H_{17}N_2J = CH_3.N:C_4H_8:N(CH_3)_2J$. *B.* Durch Erhitzen von Piperazin mit 4 Mol.-Gew. CH_3J auf dem Wasserbad entsteht das HJ-Salz (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727). — HJ-Salz. Kleine, farblose Prismen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich bei 260°, ohne zu schmelzen — $C_7H_{17}N_2J.HJ.CdJ_2$. Farblose Prismen (aus Wasser).

* **Diäthylpiperazin** $C_8H_{18}N_2 = C_2H_5.N:C_4H_8:N.C_2H_5$ (*S. 1154, Z. 10 v. u.*). *B.* Aus Piperazin und einem Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kalium in wässeriger Lösung (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727).

Triäthylpiperazoniumjodid $C_{10}H_{23}N_2J = C_2H_5:N:C_4H_8:N(C_2H_5)_2J$. *B.* Durch Einwirkung von Jodäthyl in Ueberschuss auf Piperazin bei Wasserbadtemperatur (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, Ligroïn, Benzol und CS_2, löslich in warmem Alkohol.

Tripropylpiperazoniumjodid $C_{13}H_{29}N_2J = C_3H_7.N:C_4H_8:N(C_3H_7)_2J$ (VAN RIJN).

***Triäthylendiamin** $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_4)_3N_2$ (*S. 1154*). Vgl. HARRIES, *A.* **294**, 350.

Triaminotriäthylamin $C_6H_{18}N_4 = N(CH_2.CH_2.NH_2)_3$ *s. Spl. zu S. 1166.*

Aldehyd-Derivate des Aethylendiamins und Diäthylendiamins.

Methylenpiperazin $C_5H_{10}N_2$ (LADENBURG, HERZ, *B.* **30**, 3043). *B.* Bei gelindem Erwärmen von wässeriger Piperazinlösung mit Formaldehyd (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 22). — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Natronlauge. Zersetzt sich in Phenollösung (L., H.).

Diäthylentetramethylentetramin $C_8H_{16}N_4 = \begin{matrix} CH_2—N & CH_2 & N.CH_2 \\ | & >CH_2 \; CH_2< & | \\ CH_2—N & CH_2 & N.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Aethylendiamin und Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 3254). — Rhombische Pyramiden aus Benzol. Schmelzp.: 196°. Kp: 250° (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und entwickelt allmählich Formaldehyd.

Acetaldehydaldol-Derivat des Aethylendiamins $C_8H_{16}ON_2 = CH_3.CH(OH)CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung von Acetaldehyd auf Aethylendiamin (KOLDA, *M.* **19**, 617). — Feines, weisses Pulver. Schmelzp.: 111—113°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der Zersetzung der Base mit Wasser entstehen Aethylendiamin, Aldehyd und Crotonaldehyd. — $C_8H_{16}ON_2.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig löslich in heissem Wasser.

Isobutyraldehydderivat des Aethylendiamins $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Aethylendiamin (1 Mol.-Gew.) auf eine ätherische Lösung von Isobutyraldehyd (2 Mol.-Gew.) (KOLDA, *M.* **19**, 610). — Wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch. Kp_{18}: 87—89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. Beim Stehen an feuchter Luft, beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren, sowie beim Kochen mit Wasser zerfällt die Base in ihre Componenten. — $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelblich gefärbter, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in heissem Wasser.

Isovaleraldehydderivat des Aethylendiamins $C_{12}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:NCH_2.CH_2.N:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Isovaleraldehyd (2 Mol.-Gew.) in Aether auf Aethylendiamin (1 Mol.-Gew.) (KOLDA, *M.* **19**, 615). — Syrupartige, wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch und stark basischem Charakter. Kp_{20}: 123—125°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Petroleumäther. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Glyoxalderivat des Aethylendiamins $C_8H_{14}ON_4 = \begin{matrix} CH:NCH_2CH_2NH \\ \vdots \\ CH:NCH_2CH_2NH \end{matrix}>CH.CHO$. *B.* Bei der Einwirkung von Glyoxal (2 Mol.-Gew.) auf Aethylendiamin (2 Mol.-Gew.) (KOLDA, *M.* **19**, 623). — Braungelbe, schwach durchsichtige, lamellenartige Masse. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{14}ON_4.2HCl.PtCl_4$. Amorph.

3. *Propylendiamine $C_3H_{10}N_2 = C_3H_6(NH_2)_2$ (*S. 1155—1156*).

1) ****Propylendiamin, 1,2-Diaminopropan*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.NH_2$ (*S. 1155*). a) ****Inactive Modification*** (*S. 1155*). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 783. — Propylendiamin und Metallsalze: WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 200. Tripropylendiaminnickelchlorid $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2$ +

$2H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat (s. u.) durch $BaCl_2$. Rothviolette Krystalle. Löslich in Wasser. — $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Br_2 + 2H_2O$. Hellrothviolette Nadeln. — Dipropylendiaminnickelbromid $[Ni(C_3H_{10}N_2)_2]Br_2 + 2H_2O$. Röthlichblaue Krystalle, welche beim Trocknen grün werden. In Wasser dunkelblau löslich. — Tripropylendiaminnickeljodid $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]J_2 + 2H_2O$. Rothviolette Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]SO_4$. *B.* Pulverisirtes Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$, wird mit der berechneten Menge Propylendiamin auf freiem Feuer erhitzt, bis sich die Masse in ein dunkelviolettes Salz verwandelt hat. Mikrokrystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in warmem Wasser. — Dipropylendiaminplatochlorid $[Pt(C_3H_{10}N_2)_2]Cl_2$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von K_2PtCl_4 mit 2 Mol.-Gew. Propylendiamin (WERNER, *Z. a. Ch.* **31**, 234). Weisse Krystalle. Mittels Ag_2O erhält man eine Lösung der stark alkalisch reagirenden freien Base, aus welcher die anderen Salze gewonnen werden. — $[Pt(C_3H_{10}N_2)_2]Br_2$. Weisse Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich beim Aufbewahren indigblau (W.). — $[Pt(C_3H_{10}N_2)_2]J_2$. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — Dichlorodipropylendiaminplatinchlorid $[PtCl_2(C_3H_{10}N_2)_2]Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Dipropylendiaminplatochlorid (W., *Z. a. Ch.* **21**, 236). Prismatische Krystalle. — $[PtBr_2(C_3H_{10}N_2)_2]Cl_2$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser. — Propylendiamindiamminplatochlorid $[Pt(NH_3)_2(C_3H_{10}N_2)]Cl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf Propylendiamindichloroplatin $Pt(C_3H_{10}N_2)Cl_2$ (W., *Z. a. Ch.* **21**, 237). Das Salz ist sehr leicht löslich; es bildet ein lilagefärbtes, fast unlösliches $PtCl_2$-Doppelsalz. — Dibromopropylendiamindiamminplatinchlorid $[PtBr_2(NH_3)_2(C_3H_{10}N_2)]Cl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Propylendiamindiamminplatochlorid (W.). Gelbe Krystalle aus Wasser. — Dichloropropylendiaminplatin $Pt(C_3H_{10}N_2)Cl_2$. *B.* Bei Zusatz von Propylendiamin zu einer Lösung von K_2PtCl_4 (W., *Z. a. Ch.* **21**, 240). Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Tetrachlorpropylendiaminplatin $Pt(C_3H_{10}N_2)Cl_4$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Dichloropropylendiaminplatin (W.). Citronengelbe Krystalle. Leicht löclich in Wasser.

b) ***Linksdrehende Modification.*** *B.* Durch Krystallisation des weinsauren Salzes (BAUMANN, *B.* **28**, 1180). — $D^{23,8}_4$: 0,91186. $[\alpha]_D^{24}$: —20,957°. Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$ und CCl_4, unlöslich in Aether. — d-Tartrat. Schmelzp.: 141°. — Pikrat $C_3H_{10}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in kaltem Wasser.

2) ****Trimethylendiamin, 1,3-Diaminopropan*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1155*). Affinitätsconstante K = 0,035 (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit $AgNO_2$ und Wasser entsteht unter Anderem Allylalkohol (DEMJANOW, *Ж.* **25**, 677). Verhalten gegen SO_2 vgl.: MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1014.

Thionyltrimethylendiamin $C_3H_6O_2N_2S_2 = OS:N.CH_2.CH_2.CH_2.N:SO$. *B.* Beim Zusatz von in Aether gelöstem $SOCl_2$ zu in Aether gelöstem, wasserfreiem Trimethylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1013). — Gelbliche Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch. Kp_{26}: 117°.

Trimethylenäthylendiamin $C_5H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH_2.NH.CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.NH.CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Dibenzolsulfonyl-Trimethylenäthylendiamin, welches aus Aethylendibenzolsulfamid und Trimethylenbromid gewonnen wird, mit conc. Salzsäure auf 150—160° (BLEIER, *B.* **32**, 1826). Aus dem analogen p-Toluolsulfonsäurederivat durch 2-stdg. Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 165° oder Erwärmen mit Chlorsulfonsäure auf 150° (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2042). — Blätterige Masse. Schmelzp.: 42°. Kp_{764}: 167° (H., M.); 168—170° (B.); schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether, sehr leicht in Wasser. Zerfliesslich. Raucht an der Luft. — $C_5H_{12}N_2.2HCl$. Nadeln aus Alkohol. — $C_5H_{12}N_2.2HBr$. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schwärzt sich von 220° an. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Schwärzt sich von 270° ab. Schäumt bei 292° auf. — $C_5H_{12}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Wird von siedendem Wasser reducirt. — $C_5H_{12}N_2.2HCl.4HgCl_2$. Schmelzp.: 243°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser. — Pikrat $C_5H_{12}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser, die sich von 240° ab schwärzen und bei 265° aufschäumen.

Dinitrosotrimethylenäthylendiamin $C_5H_{10}O_2N_4 = \begin{matrix} CH_2.N(NO).CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.N(NO).CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2$. Gelbliche Masse. Schmelzp.: 92°. Schwer löslich in Ligroïn, löslich in Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol (BLEIER, *B.* **32**, 1828).

Bistrimethylendiimin $C_6H_{14}N_2 = NH\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>NH$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Bistrimethylen-Di-p-Toluolsulfamid mit 25%iger Salzsäure auf 180° (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2039). — Oel, bezw. bei 14—15° schmelzende Krystallmasse. Kp:

186–188°. Raucht an der Luft. Riecht schwach ammoniakalisch. — $C_6H_{14}N_2.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 259° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $C_6H_{14}N_2.2HAuCl_4$. Zersetzt sich bei 216°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_{14}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 226° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser.

4. *Basen $C_4H_{12}N_2$ (*S. 1156*).

2) ***Tetramethylendiamin (Putrescin)*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1156*). *B.* Durch Einwirkung von Pankreas-Faulflüssigkeit auf Ornithin (Hptw. Bd. II, S. 2111 u. Spl. dazu) (ELLINGER, *B.* **31**, 3183). Affinitätsconstante K = 0,051 (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309).

5. *Basen $C_5H_{14}N_2$ (*S. 1156–1157*).

1) ***Pentamethylendiamin (Cadaverin)*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1156*). *B.* Durch Einwirkung von faulendem Pankreas auf Lysin (Hptw. Bd. III, S. 893 u Spl. dazu) (ELLINGER, *B.* **32**, 3543). — Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 274. Affinitätsconstante K = 0,073 (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit $AgNO_2$ und Wasser entstehen ein Kohlenwasserstoff C_5H_8, ein Alkohol $C_5H_{10}O$, ein Alkohol $C_5H_{10}(OH)_2$ und das Oxyd $C_5H_{10}O$ (DEMJANOW, *Ж.* **25**, 667). — Hydrat $C_5H_{14}N_2 + H_2O$. Dickes Oel (HENRY, Privatmittheilung). — *$C_5H_{14}N_2.2HCl.4HgCl_2$. 1 Thl. löst sich bei 21° in 32,5 Thln. Wasser (GULEWITSCH, *H.* **20**, 292). — *$(C_5H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: ca. 215° (unter Zersetzung). 1 Thl. löst sich bei 21° in 70,8 Thln. Wasser (GULEWITSCH). — *$C_5H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Schmelzp.: 186–188° (GULEWITSCH). — Pikrat $C_5H_{14}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Dünne Nadeln und langgestreckte Tafeln. Schmelzp.: 220–222° (unter Zersetzung) (BAUMANN, UDRANSZKY, *H.* **13**, 570). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

2) **β-Methyltetramethylendiamin* $NH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1157*). a) ****Inactive Modification.*** {*B.* .... (OLDACH ....)} (EULER, *B.* **28**, 2954). — Affinitätsconstante K = 0,054 (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309). — $C_5H_{14}N_2.2HCl$. Sehr zerfliessliche Nadeln (aus heissem, absolutem Alkohol). Schmelzp.: 144–145° (E.).

b) ***Rechtsdrehende Modification.*** *B.* β-Methyladipinsäureazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) wird mit Alkohol gekocht, das dadurch erhaltene Gemenge des Urethans und der Carbaminsäure mit conc. Salzsäure auf 130–150° (Rohr) erhitzt (ETAIX, FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 807). — Bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 170°. $[\alpha]_D$: +30,5° (alkoholische Lösung). Liefert eine bei 151–152° schmelzende Dibenzoyl-Verbindung. — $(C_5H_{14}N_2)_2.H_2PtCl_6$. Orangegelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Bei 200° Zersetzung. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 180°.

5) ***2,4-Diaminopentan*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH(NH_2).CH_3$. a) ***Labile (α)-Modification.*** *B.* Durch Reduction des Acetylacetondioxims (S. 558) mit Natrium + Alkohol (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 550; **32**, 1193). — Flüssig. Kp_{20}: 46–47°. Kp_{760}: 120–140° unter geringer Zersetzung. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Erstarrt an der Luft zu einem krystallin. Carbamat. Lagert sich bei 20-stdg. Kochen mit Natriumalkoholat in die stabile Modification um. — $C_5H_{14}N_2.2HCl$. Prismen (aus Alkohol). — $C_5H_{14}N_2.2HNO_3$. Prismen. Schmelzp.: 165°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pt-Salz. Goldgelbe Säulen. Leicht löslich in Wasser.

b) ***Stabile (β)-Modification.*** *B.* Durch 20-stdg. Kochen der labilen Modification mit Natriumalkoholat-Lösung. Durch Reduction von Acetylacetondioxim mit Natriumamalgam und Essigsäure (H., H., *B.* **32**, 1195). — Flüssig. Kp_{11-12}: 43–44°. Zieht begierig CO_2 an. — Chlorhydrat. Dicke, prismatische Krystalle. Zerfliesslich. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — Pt-Salz. Würfel. Schwer löslich in Wasser. — $C_5H_{14}N_2.2HBr$. Prismen aus Alkohol-Aether. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_5H_{14}N_2.2HNO_3$. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 196°.

6. *Basen $C_6H_{16}N_2$ (*S. 1157–1158*).

1) ****2,5-Diaminohexan*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ (*S. 1157*). {Das durch Reduction von Acetonylacetondihydrazon erhaltene Product} erwies sich als ein Gemisch zweier isomerer Basen, welche als φ-Derivat und χ-Derivat unterschieden werden.

a) ***φ-Derivat.*** *B.* Man trennt es vom χ-Derivat durch fractionirte Krystallisation der Benzoylderivate aus wenig siedendem absoluten Alkohol, wobei sich beim Erkalten grösstentheils das φ-Derivat abscheidet, und erhitzt dann das Benzoylderivat 6 Stunden lang auf 145° mit conc. Salzsäure (GÜNTER, TAFEL, *B.* **28**, 382). — Flüssig. Kp_{753}: 175,5° (i. D.). Das Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in NH_4Cl und 2,5-Dimethylpyrrolidin (Hptw. Bd. IV, S. 25). — $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 147 Thln. siedenden Wassers.

b) ***χ-Derivat.*** *B.* Siehe das φ-Derivat (GÜNTER, TAFEL, *B.* **28**, 384). — Kp_{752}: 174,5—175,5° (i. D.). — $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag. Schmelzp.: 211° (unter Zersetzung). Löslich in ca. 33 Thln. siedenden Wassers.

3) ***1,6-Diaminohexan, Hexamethylendiamin*** $NH_2.CH_2.(CH_2)_4.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Eintragen bei 30° von 1 Mol.-Gew. gepulvertem Korksäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1387) in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom und 8 Mol.-Gew. NaOH (1 Thl. NaOH in 10—12 Thln. Wasser) (SOLONINA, *Ж.* **28**, 558). Man versetzt nach 1 ½ Stunden mit überschüssiger Salzsäure und engt die von Brom durch Na_2SO_3 befreite Lösung ein. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Hexamethylendiäthylurethan (Spl. zu Bd. I, S. 1256) mit conc. Salzsäure auf 100° (CURTIUS, CLEMM, *B.* **29**, 1167). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 39—40°. Kp: 204—205° (S.); 192—195° (C., C.). Riecht piperidinartig. — $C_6H_{16}N_2.2HCl$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 270°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_6H_{16}N_2.2HCl.4HgCl_2$. Schwer lösliche, breite Blättchen (charakteristisch). — $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_6H_{16}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $3(C_6H_{16}N_2.2HJ).4BiJ_3$ (über H_2SO_4). Himbeerrother, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung des Hydrochlorids mit der Lösung von BiJ_3 in KJ (S.). Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — Pikrat. Schmelzp.: ca. 220° (unter Zersetzung).

6a. 1,7-Diaminoheptan, Heptamethylendiamin $C_7H_{18}N_2 = NH_2.(CH_2)_7.NH_2$. *B.* Aus Azelaïnsäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1387) und NaBrO (SOLONINA, *Ж.* **28**, 562). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 28—29°. Kp: 223—225°. — $C_7H_{18}N_2.2HCl$. Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $C_7H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. — $C_7H_{18}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat. Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung).

6b. Basen $C_8H_{20}N_2$.

1) ***1,8-Diaminooktan*** $NH_2.(CH_2)_8.NH_2$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen auf 30—35° von 1 Mol.-Gew. Sebacinsäureamid (Hptw. Bd. I, S. 1388) mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom in 8 Mol.-Gew. Natron (1 Thl., gelöst in 12 Thln. Wasser) (BREUKELEVEEN, *R.* **13**, 34). — Plättchen. Schmelzp.: 52°. Kp: 236—240° (B.); 240—241° (SOLONINA, *Ж.* **28**, 564). Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{20}N_2.2HCl$. Blättchen (aus Wasser). Nädelchen (aus Alkohol). — $(C_8H_{20}N_2.2HCl).PtCl_4$. Schwärzt sich oberhalb 230°. — $C_8H_{20}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). — Pikrat. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung).

2) ***Diaminodiisobutyl, 2,5-Diamino-2,5-Dimethyl-Hexan*** $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH_2.C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduction von Dinitrodiisobutyl (S. 68) mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1854). — $C_8H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Schuppen. Schwer löslich in Alkohol.

6c. Nonomethylendiamin, 1,9-Diaminononan $C_9H_{22}N_2 = NH_2.(CH_2)_9.NH_2$. *Darst.* Bei der Reduction des Azelaïnsäurenitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1479) mit Natrium in alkoholischer Lösung (SOLONINA, *Ж.* **29**, 411; *C.* **1897** II, 849). — Weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 37—37,5°. Kp: 258—259°. Absorbirt CO_2 und H_2O. Wenn geschmolzen, an der Luft rauchend. — $C_9H_{18}(NH_2)_2.2HCl$. Löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol. — $C_9H_{18}(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Mikrokrystallinisches gelbes Pulver.

7. *Basen $C_{10}H_{24}N_2$ (*S. 1158*).

2) ***Diaminodiisoamyl, 2,7-Diamino-2,7-Dimethyl-Oktan*** $(CH_3)_2C(NH_2).(CH_2)_4.C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduction von Dinitrodiisoamyl (S. 69) mit Zink und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* **29**, 2200). — Erstarrt bei 0°. Kp_{743}: 223—225°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Flüchtig mit Aetherdämpfen.

B. *Basen $C_nH_{2n+2}N_2$ (*S. 1158—1160*).

{Die *Amidine* entstehen beim Versetzen der salzsauren Imidäther mit Ammoniak,} bezw. primären oder secundären Basen in der Kälte {(PINNER, *B.* **16**, 357);} (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 86): $\{NH:CH(OC_2H_5).HCl + 2NH_2(CH_3) = N(CH_3):CH.NH(CH_3).HCl + C_2H_5.OH + NH_3\}$.

Sie sind starke Basen und treiben Ammoniak aus seinen Salzen aus. Essigsäureanhydrid spaltet Amidine $R.C(:NH).NH_2$ zunächst in Ammoniak und Nitril, bezw. Polynitril. Hydroxylamin erzeugt Amidoxime $R.C(NOH).NH_2$.

S. 1158, Z. 26 v. o. statt: „und Säuren: $C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O_2 + 2NH_3$" lies: „und Säureamide und bei Abschluss von Wasser in Ammoniak und Nitrile".

1. * Methanamidin, Formamidin $CH_4N_2 = NH:CH.NH_2$ (*S. 1158–1159*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488) in alkoholisches Ammoniak (PINNER, {*B.* **16**, 375, 1647}; Imidoäther S. 93). — Chlorhydrat. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

S. 1158, Z. 2 v. u. statt: „Diacetylformamidin und Triacetylformamidil $C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$" lies: „Methenyltriacetamid $CH(NH.C_2H_3O)_3$ und Triacetylglyoxylimidin $C_2H_3O.N:CH.C(:N.C_2H_3O).NH.C_2H_3O$ (Pinner, Imidoäther S. 95)".

Dichlormethylformamidin $C_2H_4N_2Cl_2 = NH:CH.NH.CHCl_2$ *ist das Sesquichlorhydrat der Blausäure, Hptw. Bd. I, S. 1411 u. Spl. dazu.*

*Dimethylformamidine $C_3H_8N_2$. 1) * ***Symmetrisches*** $CH_3N:CH.NH.CH_3$ (*S. 1159*). *$(C_3H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline (FOCK, PINNER, Imidoäther S. 99), derbe Prismen.

* Diäthylformamidine $C_5H_{12}N_2$. 1) * ***Symmetrisches*** $C_2H_5N:CH.NH.C_2H_5$ (*S. 1159*). *$(C_5H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline (FOCK, PINNER, Imidoäther S. 99) Prismen.

* Diacetylformamidin (*S. 1159*). *Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist als Methenyltriacetamid $C_7H_{13}O_3N_3 = CH(NHC_2H_3O)_3$ erkannt worden. Vgl. Pinner, Imidoäther S. 95, Anm. u. Spl. zu Bd. I, S. 1239.*

* Triacetylformamidid (*S. 1159*). *Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist als Triacetylglyoxylimidin $C_8H_{11}O_3N_3 = (C_2H_3O)N:CH.C(:NC_2H_3O).NHC_2H_3O$ erkannt worden. Vgl. Pinner, Imidoäther S. 95, Anm. u. Spl. zu Bd. I, S. 1239.*

2. *Aethanamidin, Acediamin, Acetamidin $C_2H_6N_2 = CH_3.C(:NH).NH_2$ (*S. 1159*). *B.* Bei 4—5tägigem Stehen von salzsaurem Acetiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1489) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak (PINNER, Imidoäther S. 107). — *$C_2H_6N_2.HCl$. Schmelzp.: 166—167° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Dimethyläthenylamidin $C_4H_{10}N_2 = CH_3.C(:N.CH_3).NH.CH_3$. — $C_4H_{10}N_2.HCl$. *B.* Aus salzsaurem Acetiminoäther und $NH_2.CH_3$ (PINNER, Imidoäther S. 112). Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in Alkohol.

Aethyläthenylamidin $C_4H_{10}N_2 = CH_3.C(:NH).NH.C_2H_5$. — $C_4H_{10}N_2.HCl$. Kleine Prismen (aus Alkohol) (PINNER).

Dipropyläthenylamidin $C_8H_{18}N_2 = CH_3.C(:N.C_3H_7).(NH.C_3H_7)$. — $C_8H_{18}N_2.HCl$. Lange Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 170—171° (PINNER).

Acetylsulfacetamidinsäure $C_4H_8O_4N_2S + H_2O = CH_3.C{<}^{N.SO_3H}_{NH.CO.CH_3} + H_2O$. *B.* Man tröpfelt 5 Thle. rauchende Schwefelsäure (mit 28% SO_3) in 6 Thle., mit Eis und Kochsalz gekühltes Acetonitril (Hptw. Bd. I, S. 1454) (EITNER, *B.* **26**, 2835). Man lässt 1 Tag im Kältegemisch stehen, löst das Product in möglichst wenig eiskaltem Wasser, filtrirt, fällt das Filtrat mit Alkohol und Aether und trocknet den Niederschlag über P_2O_5. — Hygroskopische Masse. Zerfällt durch Wasser in Diacetamid (Hptw. Bd. I, S. 1239) und Sulfaminsäure.

3. * Basen $C_3H_8N_2$ (*S. 1160*).

1) * ***Propionamidin*** $CH_3.CH_2.C(:NH).NH_2$ (*S. 1160*). {*B.* Aus salzsaurem Propionimidoisobutyläther und alkoholischem Ammoniak} (PINNER, Imidoäther S. 115). — * $C_3H_8N_2.HCl$. Schmelzp.: ca. 133°.

a-Diäthylpropionamidin $C_7H_{16}N_2 = C_2H_5.C(:NH).N(C_2H_5)_2$. Aetzende Flüssigkeit. Kp: 182—183° (PINNER, Imidoäther S. 119). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

a-Dipropylpropionamidin $C_9H_{20}N_2 = C_2H_5.C(:NH).N(C_3H_7)_2$. Kaustische Flüssigkeit. Kp: 203—204° (PINNER).

2) ***1,2-Diamino-Propen*** $NH_2.CH:C(NH_2).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Chloroplatinats von Aminolutidon (Hptw. Bd. IV, S. 825) in verdünnter Salzsäure: $C_7H_{10}N_2O + 3H_2O = C_3H_8N_2 + 2C_2H_4O_2$ (HALL, COLLIE, *Soc.* **73**, 240). — $C_3H_8N_2.H_2PtCl_6$. Schwer löslich in heissem Wasser.

3) ***Dimethylmethylenhydrazin*** $(CH_3)_2C:N.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 15 g reinem Aceton (S. 494) in 15 g Hydrazinhydrat, das mit einigen Stücken Baryum-

oxyd versetzt ist (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 543). Aus Acetoxim (S. 546) und N_2H_4 (ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060). — Oel. Kp: 124—125°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

4) ***Allylhydrazin*** $CH_2:CH.CH_2.NH.NH_2$. Triallylhydrazin-Jodhydrat (oder Diallylpyrazolidin-Jodhydrat?) $C_9H_{17}N_2J = (C_3H_5)_2.N.NH(C_3H_5).HJ$ (?). *B.* Aus Allyljodid, gelöst in Aether, und Hydrazinhydrat (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 554). — Schmelzpunkt: 102°.

4. *Basen $C_4H_{10}N_2$ (*S. 1160*).

1) ***Butyramidin*** $C_3H_7.C(:NH).NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf salzsauren Butyriminoisoamyläther (Hptw. Bd. I, S. 1489) (PINNER, Imidoäther S. 121). — $C_4H_{10}N_2.HCl$. Blätterige Krystalle. Schmelzp.: 94—96°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Zerfliesslich. — $(C_4H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 204° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Wasser. — $C_4H_{10}N_2.HNO_3$. Täfelchen. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich.

Dimethylbutyramidine $C_6H_{14}N_2$. a) ***Symmetrisches*** $C_3H_7.C(:N.CH_3).NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Methylamin auf salzsauren Butyriminoäther (PINNER, Imidoäther S. 122). — Oel. — $(C_6H_{14}N_2)H_2PtCl_6$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 196° (unter Zersetzung).

b) ***Unsymmetrisches*** $C_3H_7.C(:NH).N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Dimethylamin auf salzsauren Butyriminoäther in alkoholischer Lösung (PINNER, Imidoäther S. 123). — Wenig beständiges Oel. Kp: ca. 160°. — $C_6H_{14}N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

2) ***Isobutyramidin*** $(CH_3)_2CH.C(:NH).NH_2$. *B.* Analog dem Butyramidin (s. o.) (PINNER, Imidoäther S. 126). — $C_4H_{10}N_2.HCl$. Schmelzp.: 161°. Sehr zerfliesslich. — $(C_4H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 197°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_4H_{10}N_2.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in Wasser. Nicht zerfliesslich.

a-Dimethylisobutyramidin $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH.C(:NH).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Isobutyriminoäther (PINNER, Imidoäther S. 126). — $C_6H_{14}N_2.HCl$. Oktaëder. Schmelzp.: 192°. Sehr zerfliesslich.

s-Diäthylisobutyramidin $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)_2CH.C(:N.C_2H_5).NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin und Isobutyriminoäther (PINNER, Imidoäther S. 127). — $(C_8H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 179° (unter Zersetzung).

s-Dimethyloxyisobutyramidin $C_6H_{14}ON_2 = OH.C(CH_3)_2.C(:N.CH_3).NH.CH_3$. — $C_6H_{14}N_2O.HCl$. Krystalle (PINNER, Imidoäther S. 135).

Aethyloxyisobutyramidin $C_6H_{14}ON_2 = OH.C(CH_3)_2.C(:NH).NH.C_2H_5$ (PINNER, Imidoäther S. 135).

a-Dipropyloxyisobutyramidin $C_{10}H_{22}ON_2 = OH.C(CH_3)_2.C(:NH).N(C_3H_7)_2$ (PINNER, Imidoäther S. 135).

3) ***Base*** $C_4H_{10}O_2N_2$ s. S. 476.

5. *Basen $C_6H_{14}N_2$ (*S. 1160*).

4) ***Aethyldiäthylidendiamin*** $C_2H_5.N<{CH(CH_3) \atop CH(CH_3)}>NH$ (?). *B.* Aus Aethylamin und Aethyldichloramin (S. 601) in der Kälte (LIPPMANN, REGENSDORFER, *B.* **30**, 2054, 2381). — Flüssig. Siedet im Vacuum bei 35—37°. Riecht campherartig. Reducirt in der Wärme Ag- und Hg-Salze zu Metall, $K_2Cr_2O_7$ zu Cr_2O_3, jedoch nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Salzsäure und von Oxalsäure gespalten unter Bildung von Aldehyd, NH_3 und von Basen, welche FEHLING'sche Lösung reduciren.

5) ***1,3-Diaminocyclohexan*** $CH(NH_2)<{CH_2.CH(NH_2) \atop CH_2 \quad CH_2}>CH_2$. *B.* Man trägt möglichst rasch 50 g Natrium und allmählich noch 250 ccm Alkohol in eine siedende Lösung von 10 g Dihydroresorcindioxim (Hptw. Bd. II, S. 906 u. Spl. dazu) in 250 ccm absolutem Alkohol (MERLING, *A.* **278**, 36). — Oel. Kp: 193°. D^{15}: 0,956. Mischbar mit Wasser. Leicht löslich in absolutem Aether, unlöslich in feuchtem Aether. Beim Kochen mit salpetriger Säure entsteht Dihydrobenzol (?). — $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Glänzende, orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 255° (unter Zersetzung). — $C_6H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3 + 2H_2O$. Goldgelbe Prismen und Nadeln.

6) ***1,2-Diaminocyclohexan*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 481.*

6. Heptenylamidin $C_7H_{16}N_2 = C_6H_{13}.C(:NH).NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen von salzsaurem Oenanthiminomethyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1489) mit alkoholischem

Ammoniak (PINNER, *B.* 28, 474). — $C_7H_{16}N_2.HCl$. Krystalle (aus Aceton + Aether). Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton, unlöslich in Aether. — $(C_7H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 157°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{16}N_2.HNO_3$. Prismen. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_{16}N_2)_2.H_2CrO_4$. Gelbe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_7H_{16}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

Dimethylheptenylamidine $C_9H_{20}N_2$. a) ***Symmetrisches*** $C_6H_{13}.C(:N.CH_3).NH.CH_3$. *B.* Aus Oenanthiminoäther und Methylamin (PINNER, *B.* 28, 475). — $(C_9H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Würfel (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 183°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) ***Unsymmetrisches*** $C_6H_{13}.C(:NH).N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Oenanthiminoäther und Dimethylamin (PINNER, *B.* 28, 475). — $C_9H_{20}N_2.HCl$. Hygroskopische Prismen. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $(C_9H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 178°.

7. Lauramidin $C_{12}H_{26}N_2 = C_{11}H_{23}.C(:NH).NH_2$. — $C_{12}H_{26}N_2.HCl$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840). — $(C_{12}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

8. Myristamidin $C_{14}H_{30}N_2 = C_{13}H_{27}.C(:NH).NH_2$. — $C_{14}H_{30}N_2.HCl$. Schmelzp.: 176° bis 177° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2842). — $(C_{14}H_{30}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

9. Palmitamidin $C_{16}H_{34}N_2 = C_{15}H_{31}.C(:NH).NH_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Kp_{13}: 194° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2843). Schwer löslich in Aether. — $C_{16}H_{34}N_2.HCl$. Schmelzp.: 217° (unter geringer Zersetzung). — $(C_{16}H_{34}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

10. Stearamidin $C_{18}H_{38}N_2 = C_{17}H_{35}.C(:NH).NH_2$. Krystallmasse (aus Aether). Schmelzpunkt: 85° (PINNER, Imidoäther S. 131). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in kaltem Aether und Benzol. — $C_{18}H_{38}N_2.HCl$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 220° (P.); 244—245° (unter partieller Zersetzung) (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2843). Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{18}H_{38}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{18}H_{38}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + C_{18}H_{38}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $C_{18}H_{38}N_2.HNO_3$. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

C. *Basen $C_nH_{2n}N_2$ (*S. 1161*).

Formalazin etc. $C_2H_4N_2$ s. S. 488—489.

Anhang. Hydroxylaminderivate mit zwei Hydroxylaminresten.

Als Dinitrosoderivate von Dihydroxylaminen $RR'C(NH.OH)_2$ können die *Alkylendiisonitramine* $RR'C(N_2O_2H)_2$ aufgefasst werden. Sie entstehen aus den unbeständigen Natriumsalzen, die bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. $NaOC_2H_5$ und 4 Mol.-Gew. Stickoxyd auf Ketone gebildet werden, beim Auflösen in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure unter Abspaltung von Carbonsäuren, z. B. $CH_3.CO.CH(N_2O_2H)_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + H_2C(N_2O_2H)_2$. Aus der essigsauren Lösung fällt man die unlöslichen Bleisalze der Diisonitramine mit Bleiacetat (W. TRAUBE, *A.* 300, 95). — Durch Mineralsäuren werden die Diisonitramine unter Gasentwickelung zersetzt. Bei der Esterificirung entstehen als Hauptproducte die farblosen und geruchlosen α-Ester, welche sehr beständig sind und bei der Reduction mit Natriumamalgam nur Diamid (kein Alkylhydrazin) liefern. Daneben entstehen die gelben β-Ester, welche eigenthümlich riechen und von Ammoniak und Alkalien sogleich unter starker Erhitzung und stürmischer Gasentwickelung total zersetzt werden.

I. Derivate des Methans.

Methylendiisonitramin $CH_4O_4N_4 = CH_2[N(NO).OH]_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich in geringer Menge aus bei 2—3-wöchentlichem Stehen von Natriumäthylat und NO,

bei Luftabschluss, in grossen Kolben (MACDONALD, MASSON, *Soc.* **65**, 946; vgl. W. TRAUBE, *B.* **27**, 3291). Das bei der Einwirkung von Stickoxyd in Gegenwart von $NaOC_2H_5$ auf Aceton, Mesityloxyd, Methylisopropylketon, Acetophenon oder Dimethylacetessigester entstehende Product löst man in Wasser und säuert mit Essigsäure an; durch doppelte Umsetzung erhält man das Bleisalz und aus diesem mittels H_2S eine Lösung des freien Methylendiisonitramins (W. TR., *B.* **27**, 1509; *A.* **300**, 110). — *Darst.*: Aus Aceton. — Starke, zweibasische Säure, giebt auch saure Salze. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in der Kälte entstehen NH_3, N_2H_4 und anscheinend eine Diazoverbindung; in kalter, saurer Lösung entsteht NH_3 und $CH_3.NH_2$ (W. TR., *B.* **27**, 3292). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Säuren tritt Zerfall ein unter Bildung von Stickoxyden, Formaldehyd und Hydroxylamin. Charakteristisch ist das schwer lösliche Anilinsalz. Die Salze sind alle explosiv. — Ammoniumsalz. Aus dem freien Diisonitramin durch NH_3. Schmelzp.: 157°. — Natriumsalz $CH_2O_4N_4Na_2 + H_2O$. Grosse, wasserhelle, rhombische (H. TRAUBE) Prismen. Unlöslich in Alkohol. Das Wasser entweicht nicht bei 180°. Die Lösung giebt Fällungen mit Kupfer-, Silber-, Calcium-, Baryum- und Blei-Salzen; die drei letzteren werden beim Stehen mit Wasser krystallinisch. — Primäres Kaliumsalz $CH_3O_4N_4K$. *B.* Bei Einwirkung von NO auf Aceton und alkoholisches Kali und Eintragen des Productes in Essigsäure. Krystalle aus Wasser durch Alkohol. Ziemlich wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung. — $CH_2O_4N_4.Ba + 3H_2O$. Niederschlag. Stark glänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verpufft beim Erhitzen. Wird von Säuren zersetzt. — $CH_2O_4N_4.Cd + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $CH_2O_4N_4.Pb$. — $CH_2O_4N_4.Cu$ (über H_2SO_4). Himmelblauer Niederschlag.

α-Dimethylester $C_3H_8O_4N_4 = H_2C(N_2O_2.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz durch CH_3J bei Gegenwart von Alkohol. Die Mutterlaugen enthalten den *β*-Ester (W. TRAUBE, *A.* **300**, 115). — Rhombisch-hemimorphe (H. TRAUBE), farblose Krystalle aus Alkohol. Zolllange Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 134°. Sehr wenig löslich in Aether; leicht löslich in der Hitze, schwer in der Kälte in Wasser und Alkohol. Ist gegen Säuren und Alkalien auch bei 100° sehr beständig. Explodirt bei schnellem Erhitzen. Durch Reduction entsteht nur Diamid.

β-Dimethylester $C_3H_8O_4N_4$. *B.* Aus den Mutterlaugen des *α*-Esters. Wird von dem *α*-Ester durch seine Löslichkeit in Aether getrennt (W. TR.). — Gelbe Blättchen aus Wasser von eigenthümlichem Geruch. Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Ist sehr zersetzlich. Unbeständig gegen Wasser, Säuren und Alkalien.

α-Diäthylester $C_5H_{12}O_4N_4 = H_2C(N_2O_2.C_2H_5)_2$. Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 82°. Leichter löslich als der Methylester (W. TR.).

2. Derivate des Aethans.

Aethylendihydroxylamin $C_2H_8O_2N_2 = \begin{matrix} CH_2.O.NH_2 \\ \cdot \\ CH_2.O.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Aethylenbromid, 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 2 Mol.-Gew. Natriummethylat (bei 100°) (LUXMOORE, *Soc.* **67**, 1018). Das Hydrochlorid entsteht bei 1/4-stdg. Eindampfen von Benzhydroximsäureäthylenäther (s. Spl. zu Bd. II, S. 1198) mit conc. Salzsäure (WERNER, GEMESEUS, *B.* **29**, 1164). — $C_2H_8O_2N_2.2HCl$. Glänzende Blätter. — $C_2H_8O_2N_2.2HBr$. Schmilzt nicht bei 250°. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht NH_4J.

Aethylidendiisonitramin $C_2H_6O_4N_4 = CH_3.CH(N_2O_2H)_2$. *B.* Aus Methyläthylketon (S. 507) oder Diäthylketon (S. 509) durch Einwirkung von Stickoxyd in Gegenwart von $NaOC_2H_5$ entsteht das Natriumsalz; man trägt das zersetzliche Product in Essigsäure ein und fällt mit Bleiacetat das Bleisalz (W. TRAUBE, *A.* **300**, 120). — $C_2H_4O_4N_4Pb$. Kleine, würfelförmige Krystalle.

α-Dimethylester $C_4H_{10}O_4N_4 = CH_3.CH(N_2O_2.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3J (W. TR.). — Rhombische Krystalle (H. TR.). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in heissem Alkohol und in heissem Wasser, schwer in Aether.

3. Derivate des Propans.

Propylidendiisonitramin $C_3H_8O_4N_4 = C_2H_5.CH(N_2O_2H)_2$. *B.* Aus Dipropylketon (S. 510) oder besser Methylpropylketon (S. 508) durch Behandeln mit Stickoxyd in Gegenwart von $NaOC_2H_5$ (W. TRAUBE, *A.* **300**, 123). — $C_3H_6O_4N_4Pb$.

α-Dimethylester $C_5H_{12}O_4N_4 = C_2H_5.CH(N_2O_2CH_3)_2$. *B.* Aus dem Ag-Salz mit CH_3J (W. TR.). — Monokline Tafeln (H. TR.). Schmelzp.: 56°.

XXXV. *Basen mit drei Atomen Stickstoff (*S. 1161—1165*).

B. *Basen $C_nH_{2n+3}N_3$ (*S. 1161—1164*).

I. *Guanidin $CH_5N_3 = NH:C(NH_2)_2$ (*S. 1161—1164*). *V.* In kleiner Menge im Runkelrübensaft (v. Lippmann, *B.* **29**, 2651). — Die {*Darst.* aus Rhodanammonium} giebt bessere Ausbeute und verläuft rascher, wenn man das Erhitzen des Rhodanammoniums unter Zusatz eines Schwermetall-Oxydes oder -Salzes in einer Ammoniakatmosphäre vornimmt, z. B. $2NH_4.CNS + 2PbSO_4 + 4NH_3 = (CN_5H_3)_2.H_2SO_4 + 2PbS + (NH_4)_2SO_4$ (Goldberg, Siepermann, Flemming, D.R.P. 97 820; *C.* **1898** II, 695). — Guanidin wird durch Chromsäure in der Kälte momentan zerstört (de Coninck, *C. r.* **127**, 1029). Beim Erhitzen mit Oxalessigsäureester + Eisessig entsteht Dioxalessigesterguanidin (s. u.). Das Rhodanid liefert mit Natriumäthylat und Kohlensäureäthylester die Ester der Guanidin-Mono- und Dicarbonsäure. Aus Guanidin und Chlorameensäureester entsteht in Gegenwart von Alkohol Guanidodikohlensäureester (Hptw. Bd. I, S. 1257). Guanidin liefert beim Erwärmen mit Mesityloxyd (S. 515) 4,6,6-Trimethyl-2-Aminodihydropyrimidin (Spl. zu Bd IV, S. 1111); bei Anwendung von Guanidinrhodanat und alkoholischem Natriumäthylat entsteht dagegen als Additionsproduct Diacetonguanidin (s. u.) (W. Traube, Schwarz, *B.* **32**, 3163). Mit Phoron (S. 525) entsteht Anhydrotriacetonguanidin $C_{11}H_{22}N_6$ (Spl. zu Bd. IV, S. 1331). Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Acetylcarbaminsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 1256) auf 140° wird Methyliminooxytriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1242) gebildet.

Guanidin färbt sich mit alkalischer Hypochloritlösung tiefgelb, dann orangeroth (de Coninck, *C. r.* **126**, 142).

Guanidinsilber $CH_3N_3Ag_2 + H_2O$ bezw. $CH_5N_3 + Ag_2O$. *Darst.* Aus je 1 Mol.-Gew. Guanidinnitrat und $AgNO_3$ und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Barythydrat (Thiele, *A.* **302**, 334). Graugelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser und NH_3. — Acetat $CH_5N_3.C_2H_4O_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 229—230° (Ostrogovich, *G.* **27** I, 223). Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Guanidinsalz des Oxalsäuremonoäthylesters $CH_5N_3.(CO_2H.CO_2.C_2H_5)$. Würfel (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 134—136° (rasch erhitzt) (Michael, *J. pr.* [2] **49**, 36). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Aether und $CHCl_3$. Beim Erhitzen auf 160—170° entsteht Oxalylguanidin (Spl. zu Bd. I, S. 1366). — Guanidinsalz des Bernsteinsäureäthylesters $CH_5N_3.(CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_2H_5)$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 3 g Guanidincarbonat mit einer alkoholischen Lösung von Bernsteinsäurediäthylester (M., *J. pr.* [2] **49**, 40). Grosse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—138°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Dicarboxylglutaconsäuretetraäthylester-Guanidin $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 + CH_5N_3$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 163° (unter Zersetzung) (Ruhemann, Orton, *Soc.* **67**, 1008). — Pikrat $CH_5N_3.C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt nicht bis 280° (Emich, *M.* **12**, 24). 1 Thl. löst sich bei 9° in 2630 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

S. 1163, Z. 24 v. o. statt: „Hydrazodicarbonimidin $C_2H_8N_6$ und dann Aminoguanidin" lies: „Aminoguanidin und dann Hydrazodicarbonimidin".

*Nitroguanidin $CH_4O_2N_4 = (NH_2)_2C.N(NO_2) = NH_2.C(:NH).NH.NO_2$ (*S. 1163*). *B.* {Man trägt ... Guanidinrhodanid ... (Thiele, *A.* **270**, 16}, D.R.P. 59 241, *Frdl.* **III**, 16).

*Methylguanidin $C_2H_7N_3 = NH:C(NH_2).NH.CH_3$ (*S. 1163*). *B.* Bei der Oxydation von 1,7-Dimethyl-2-Amino-6-Oxypurin (Hptw. Bd. I, S. 1323) mit Chlor (E. Fischer, *B.* **30**, 2414). — Pikrat $C_2H_7N_3.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 200°.

*Diäthylguanidin $C_5H_{13}N_3 = NH:C(NH.C_2H_5)_2$ (*S. 1164*). — Pikrat $C_5H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 141° (Noah, *B.* **23**, 2196).

Diacetonguanidin $C_7H_{15}ON_3 = H_2N.C(:NH).NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Guanidinrhodanat, Mesityloxyd (S. 515) und Natriumäthylat in Alkohol; man verdampft die Lösung und erhitzt den Rückstand 3 Stunden auf 120° (W. Traube, Schwarz, *B.* **32**, 3168). — Nädelchen aus wenig Wasser. Schmelzp.: 163°.

Dioxalessigesterguanidin $C_{17}H_{25}O_8N_3 = HN:C[N:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Beim Aufkochen von 2 g Guanidincarbonat, gelöst in 2 ccm Eisessig, mit 8 g Oxalessigester (S. 372) (Müller, *J. pr.* [2] **56**, 479). — Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 147° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroïn, Aether und in kalter, verdünnter Salzsäure. Liefert ein Nitrosoderivat. Wird von verdünnter Salzsäure und alkoholischem Ammoniak in Guanidin und Oxalessigsäureester zerlegt.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{24}O_9N_4 = N(NO):C[N:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Beim Sättigen der kalten Lösung von Dioxalessigesterguanidin in absolutem Alkohol mit N_2O_3 (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 483). — Glänzende Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (unter Zersetzung).

*Methylguanicil (*S. 1164*) und *Trimethylguanicil (*S. 1164*) *sind hier zu streichen; vgl. dagegen Iminomethyluracil und Iminotrimethyluracil Hptw. Bd. I, S. 1348 u. Spl. dazu.*

D. *Basen $C_nH_{2n-1}N_3$ (*S. 1165*).

1. *Succinimidin $C_4H_7N_3 = \frac{CH_2.C(:NH)}{CH_2.C(:NH)}>NH = \frac{CH:C(NH_2)}{CH_2.C(NH_2)}>N$ (*S. 1165*). {*B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen von salzsaurem Succinamidin in Wasser} (PINNER, Imidoäther S. 137). — *$C_4H_7N_3.HCl$. Monoklin (FOCK, PINNER, Imidoäther S. 138).

2. *Glutarimidin $C_5H_9N_3$ (*S. 1165*).

*Tetramethylglutarimidin $C_9H_{17}N_3 = C_3H_5<\frac{C[N(CH_3)_2]}{C[N(CH_3)_2]}>N$ (*S. 1165*). {*B.* Bei 8-tägigem Stehen von salzsaurem Glutariminoisobutyläther mit alkoholischem Dimethylamin} (PINNER, Imidoäther S. 147).

XXXVI. *Basen mit vier Atomen Stickstoff (*S. 1166—1169*).

A. *Basen $C_nH_{2n+6}N_4$ (*S. 1166*).

2. Triaminotriäthylamin $C_6H_{18}N_4 = N(CH_2.CH_2.NH_2)_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2 stdg. Erhitzen auf 150° von 2 g Triphtalyltriamidotriäthylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1800) mit 5 ccm conc. Salzsäure (RISTENPART, *B.* **29**, 2531). — Dickflüssig. Kp_{744}: 263°. D^{19}: 0,977. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_6H_{18}N_4.3HCl$. Irisirende Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. — $(C_6H_{18}N_4.3HCl)_2.3PtCl_4$. Tafeln. Zersetzt sich bei 280° unter Aufschäumen. $C_6H_{18}N_4.3HCl.3AuCl_3$. Dunkelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 185° (unter Zersetzung). — $C_6H_{18}N_4.3HBr$. *B.* Bei 2-stdgem. Erhitzen auf 150° von 3 g bromwasserstoffsaurem Triphtalyltriamidotriäthylamin mit 5 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 5 ccm Eisessig (R.). Feine Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt nicht bis gegen 300°. — Pikrat $C_6H_{18}N_4.3C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung).

B. *Basen $C_nH_{2n+4}N_4$ (*S. 1166—1167*).

1. *Aminoguanidin $CH_6N_4 = NH_2.NH.C(:NH).NH_2$ (*S. 1166*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 24-stdg. Kochen von 9 g Cyanamid (Hptw. Bd. I, S. 1435) mit 15 g salzsaurem Hydrazin und 250 ccm Alkohol (PELLIZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 453). — *Darst.* Die aus 200 g Nitroguanidin (S. 637) durch {Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure} (vgl. auch D.R.P. 59241; *Frdl.* **III**, 16) erhaltenen Filtrate und Waschwässer dampft man, indem man sie schwach essigsauer erhält, auf etwa ½ L. ein und fällt nach dem Erkalten das Aminoguanidinbicarbonat durch Zusatz einer conc. Lösung von Alkalibicarbonat, die mit etwas NH_4Cl versetzt ist, aus (THIELE, *A.* **302**, 332). — Aminoguanidin absorbirt als freie Base (nicht in Form von Salzen) Cyan unter Bildung von Cyansemicarbazid (Hptw. Bd. IV, S. 1329) (TH., SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 161). Die Acylderivate des Aminoguanidins gehen bei Behandlung mit Soda unter Wasserabspaltung in Aminotriazole über (TH., MANCHOT, *A.* **303**, 33). Condensation mit Aldehyden, Ketonen, Chinonen: TH., *A.* **302**, 275. — Bicarbonat $CH_6N_4.H_2CO_3$. *B.* Aus nicht zu verdünnten Aminoguanidinsalzlösungen und Kalium- oder Natriumbicarbonat (TH., *A.* **302**, 332). Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem, unter theilweiser Zersetzung etwas löslich in heissem Wasser.

Säurederivate:

Formylaminoguanidinnitrat $C_2H_6ON_4.HNO_3 = NH:C<\frac{NH.NH.CO.H}{NH_2.HNO_3}$. *B.* Beim Erwärmen von Aminoguanidinnitrat (10 g) mit Ameisensäure (4 g von 90%) auf

dem Wasserbade unter Zusatz von geringen Mengen Salpetersäure (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 37). — Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht übersättigte Lösungen bildend. Reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 193° (bei 180° Zersetzung).

*Acetaminoguanidin $C_3H_8ON_4 = CH_5N_4.C_2H_3O$ (*S. 1167*). *B.* Bei eintägigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 50 g Aminoguanidinnitrat mit 30 g Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure scheidet sich das Nitrat $C_3H_8ON_4.HNO_3 + H_2O$ in Krystallen aus (THIELE, HEIDENREICH, *B.* **26**, 2599; TH., *A.* **270**, 29). — Beim Eindampfen mit Soda entsteht Aminomethyltriazol (Hptw. Bd. I, S. 1237); durch Oxydation Azodicarbonamidin (Hptw. Bd. I, S. 1495) (TH., MANCHOT, *A.* **303**, 36).

Oxalylaminoguanidin $C_3H_6O_3N_4 = NH:C(NH)_2.NH.NH.CO.CO_2H$. *B.* Scheidet sich ab beim Kochen von einer Lösung von 12 g Oxalsäure mit Aminoguanidinbicarbonat (13,3 g) oder aus äquimolecularen Mengen Aminoguanidinnitrat und Oxalsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 38). — Schmelzp.: 231—232° (Gasentwickelung). Schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaction. Geht beim Erwärmen mit Sodalösung in Aminotriazolcarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1241) über.

Condensationsproducte mit Aldehyd- bezw. Keton-Säuren:

Aminoguanidinglyoxylsäure $C_3H_6O_2N_4 + H_2O = HO_2C.CH:N.NH.C(:NH).NH_2 + H_2O$. *B.* Aus den Salzen des Chloralaminoguanidins (S. 640) durch Kochen in wässeriger Lösung (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 279). — Krystalle. Schmelzp.: 150—157° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heissem Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak. Aus der alkalischen Lösung durch CO_2 fällbar. Geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine Base $C_3H_6ON_4$ über (TH., *A.* **302**, 284). Salze durch Wasser leicht zerlegbar. — Salze: $C_3H_6O_2N_4.HCl + H_2O$. Weisse, verfilzte Nadeln. Schwer löslich in concentrirter, leicht in verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 197° (Zersetzung). — $C_3H_6O_2N_4.HNO_3 + H_2O$. Schmelzp.: 182° (unter Verpuffung). — $(C_3H_6O_2N_4)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Blättchen (aus verdünnter Schwefelsäure). Schmelzp.: 136—137° (Zersetzung). — $(C_3H_5O_2N_4)_2.Ca + 2H_2O$. Farblose Blättchen. Bei 115° zersetzlich. — $(C_3H_5O_2N_4)_2.Ba + 2H_2O$. Prismen. Zersetzt sich bei 100°. — $C_3H_5O_2N_4.Ag + H_2O$. Weisser Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Methylester $C_4H_8O_2N_4 = C_3H_5O_2N_4.CH_3$. Schmelzp.: 187—188° (Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Wird durch kochendes Wasser verseift (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 283). — $(C_4H_8O_2N_4.HCl)_2 + H_2O$. *B.* Aus Aminoguanidinglyoxylsäure und Salzsäure in methyalkoholischer Lösung. Weisse, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt: 106—108°. Krystallwasserfrei bei 110°. Bei 160° Zersetzung. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Kohlensaures oder Aetznatron sowie Natriumacetat verseifen schon in der Kälte.

Verbindung $C_9H_{13}O_6N_7$ (?). *B.* Aus Aminoguanidinglyoxylsäure und schwach saurer Diazolösung von m-Nitranilin in der Kälte (WEDEKIND, BRONSTEIN, *A.* **307**, 303). — Rothe, beim Waschen mit Aether gelb werdende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 172°. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, ohne aus diesen Lösungsmitteln zu krystallisiren. Wird durch HNO_2 nicht verändert.

Brenztraubensäureaminoguanidinnitrat $C_4H_9O_5N_5 = (CH_3)(CO_2H)C:N.NH.C(:NH).NH_2.HNO_3$. *B.* Durch Einwirkung von Aminoguanidinnitrat auf Brenztraubensäure (S. 235) in wässeriger Lösung (WEDEKIND, BRONSTEIN, *A.* **307**, 297). — Farblose Nadeln (aus heissem Wasser, 1/2 Mol. Krystallwasser enthaltend). Schmelzp.: wasserfrei 206°. Giebt beim Erwärmen mit gesättigter Natriumacetatlösung trimere Aminoguanidinbrenztraubensäure (s. u.).

Trimere Aminoguanidinbrenztraubensäure $C_{12}H_{24}O_6N_{12} = \begin{matrix} CO.C(CH_3):N.NH. \\ \vdots \\ O.NH_3.C(:NH).NH. \end{matrix}$ $\begin{matrix} C(:NH).NH_3.O.CO.C(CH_3):N \\ \vdots \\ N:C(CH_3).CO.O.NH_3.C(:NH).NH \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen des Aminoguanidinbrenztraubensäurenitrates mit gesättigter Natriumacetatlösung (WEDEKIND, BRONSTEIN, *A.* **307**, 298). — Farbloses, krystallinisches Pulver (aus heissem Wasser). Schmilzt über 360°. (Färbt sich bei 340° schwärzlich und sintert bei 350—360°.) Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig. Wird durch verdünnte Mineralsäuren und durch Alkalien zu Salzen der normalen Aminoguanidinbrenztraubensäure aufgespalten. — Silbersalz $C_4H_6O_2N_4Ag_2 = (CH_3)(CO_2Ag)C:N.NAg.C(:NH).NH_2$. Durch Umsetzung aus dem NH_4-Salz mit $AgNO_3$. Gelblich weisser Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Dioxyweinsäurebisaminoguanidin $C_6H_{10}O_4N_8 + 2H_2O = \begin{matrix} HO_2C.C:N.NH.C(:NH). \\ \vdots \\ HO_2C.C:N.NH.C(:NH). \end{matrix}$

$\frac{NH_2}{NH_2}$ + $2H_2O$. *B.* Aus Aminoguanidinchlorhydrat (22,4 Thln.) und (26 Thln.) dioxyweinsaurem Natrium (S. 435) (in verdünnter Salzsäure gelöst) (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 291). — Weisser Niederschlag. Bei ca. 230° Bräunung. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in verdünnter Salzsäure und Alkalien; die alkalische Lösung ist gelb gefärbt. — $C_6H_{10}O_4N_8.2HCl + 2H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 235° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_8O_4N_8.Ca + 4H_2O$. Weisse Nädelchen. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_8O_4N_8.Ag_2 + 2H_2O$. Aus Ca-Salz und $AgNO_3$. Weisser Niederschlag. Verpufft.

Condensationsproducte mit Aldehyden.

Acetaldehydaminoguanidin $C_3H_8N_4 = CH_3CH:N.NH.C(:NH).NH_2$. *B.* Das Nitrat der in freiem Zustande sehr zersetzlichen Base entsteht beim Verdunsten einer mit überschüssigem Acetaldehyd (S. 471) versetzten Lösung von Aminoguanidinnitrat über H_2SO_4 (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 278). — Nitrat $C_3H_8N_4.HNO_3$. Kleine, prismatische Säulen. Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in der Hitze leicht löslich unter theilweiser Abspaltung des Aldehyds. Ammoniakalische Silberlösung wird allmählich reducirt.

Monochloraldehydaminoguanidin $C_3H_7N_4Cl = ClCH_2.CH:N.NH.C(:NH).NH_2$. *B.* Das Nitrat $C_3H_7N_4Cl.HNO_3$ der Base entsteht beim Mischen conc. Lösungen von Chloracetaldehyd (S. 473) (75,5 Thle.) und Aminoguanidinnitrat (137 Thle.) (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 287). — Weisse, salmiakartige Krystalle. Schmelzp.: 144° (Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Geht durch längeres Kochen der wässerigen Lösung in Glyoxalbisaminoguanidinnitrat (s. u.) über.

Chloralaminoguanidin $C_3H_5N_4Cl_3 = Cl_3C.CH:N.NH.C(:NH).NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht aus äquimolecularen Mengen Aminoguanidinnitrat und Chloralhydrat (S. 474) in conc. wässeriger Lösung (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 278). — Nitrat $C_3H_5N_4Cl_3.HNO_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser von 40°). Schmelzp.: 113° (Zersetzung). Geht beim Liegen an der Luft, schneller beim Kochen, unter HCl-Abspaltung in Aminoguanidinglyoxylsäure (S. 639) über. Alkalien zerlegen schon in der Kälte in $CHCl_3$ und Aminoguanidin. — $C_3H_5N_4Cl_3.HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser von 30°). Schmelzp.: 83—84°. Zersetzt sich bei ca. 110°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Glyoxalbisaminoguanidin $C_4H_{10}N_8 + H_2O = \begin{matrix} CH:N.NH.C(:NH).NH_2 \\ \vdots \\ CH:N.NH.C(:NH).NH_2 \end{matrix} + H_2O$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Kochen wässeriger Lösungen von salzsaurem Aminoguanidin mit überschüssigem Dichloraldehyd (S. 473) und Fällen mit HNO_3, ferner durch längeres Kochen des salpetersauren Monochloraldehydaminoguanidins (s. o.) in wässeriger Lösung (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 284, 288). — Lange, gelbliche Blätter. Schmelzp.: 265—266°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem mit gelber Farbe und alkalischer Reaction. Die Lösung wird durch Säuren entfärbt. Giebt nicht die PECHMANN'sche Osazonreaction. — $C_4H_{10}N_8.(HNO_3)_2$. Weisse Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 292° (Zersetzung). — $C_4H_{10}N_8.2HNO_2$. Aus dem Chlorhydrat und $NaNO_2$. Mikroskopische, weisse Nadeln. Schmelzp.: 211°. — $C_4H_{10}N_8.2HCl$. Lange Nadeln. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmelzp.: 277°. — $C_4H_{10}N_8.H_2PtCl_6$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_4H_{10}N_8.H_2SO_4 + 4H_2O$. Schmelzp.: 280—281°. — $C_4H_{10}N_8.H_2Cr_2O_7$. Rothe, mikroskopische Prismen. Verpufft beim Erhitzen.

$AgNO_3$-Doppelverbindung $C_4H_{10}N_8.AgNO_3$. Durch Fällen einer Lösung der freien Base mit $AgNO_3$. Gelblicher Niederschlag. Löslich in NH_3.

Condensationsproducte mit Ketonen.

Diacetylbisaminoguanidin $C_6H_{14}N_8 = \begin{matrix} CH_3.C:N.NH.C(:NH).NH_2 \\ \vdots \\ CH_3.C:N.NH.C(:NH).NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Diacetyl (S. 530) und Aminoguanidin (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 289). — Gelbe Rhomboëder(?) (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 248—249°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser. Giebt nicht die PECHMANN'sche Osazonreaction. — $C_6H_{14}N_8.2HCl + 2H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 308°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{14}N_8.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Scheidet beim Kochen etwas metallisches Pt ab. — $C_6H_{14}N_8.2HNO_3$. Weisse, mikroskopische Krystalle. Bei 240° Bräunung. Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Acetylacetonbisaminoguanidin $C_7H_{16}N_8 = CH_2[C(CH_3):N.NH.C(:NH).NH_2]_2$. *B.* Das Dinitrat entsteht bei der Condensation von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton (S. 530) mit 2 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat in wässeriger Lösung (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 293). — Dinitrat $C_7H_{16}N_8.2HNO_3$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 197—199° (Aufschäumen). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen

mit Wasser unter Abspaltung von Aminoguanidinnitrat in 3,5-Dimethylpyrazol-1-Carbonamidinnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1244) über. Reducirt langsam ammoniakalische Silberlösung.

Acetonylacetonbisaminoguanidin $C_8H_{18}N_8 = C_2H_4[C(CH_3):N.NH.C(NH).NH_2]_2$. *B.* Aus Acetonylaceton (S. 532) (1 Mol.) und Aminoguanidin (2 Mol.) in warmer conc. wässeriger Lösung entsteht das Nitrat (TH., DR., *A.* **302**, 295). — Gelbe, prismatische Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 224—225° (Aufschäumen). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und fällt die meisten Metallsalze. — $C_8H_{18}N_8.2HCl + 2H_2O$. Schmelzp.: 256—258°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{18}N_8.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Gelbe, mikroskopische, leicht zersetzliche Nädelchen. — $C_8H_{18}N_8.2HNO_3$. Weisse, mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 239—240°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_7H_{12}N_4 = CH_3.C\begin{cases}CH_2.CH_2.C.CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \gg N \\ N - N = C.NH_2\end{cases}$ (?) *(aus Aminoguanidin und Acetonylaceton) s. Hptw. Bd. IV, S. 1245.*

Derivate der Zuckerarten.

Galactoseaminoguanidin $C_7H_{16}O_5N_4 = CH_4N_4.C_6H_{12}O_5$. — $C_7H_{16}O_5N_4.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Galactose (S. 567) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Aminoguanidin (WOLFF, *B.* **28**, 2613). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung. — $(C_7H_{16}O_5N_4)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Glykoseaminoguanidin $C_7H_{16}O_5N_4$. *B.* Man übergiesst 18 g Glykose (S. 569) auf dem Wasserbade mit 100 ccm Alkohol von 96% und so viel Wasser, dass die Hälfte der Glykose in Lösung geht und fügt 11,05 g Aminoguanidin-Hydrochlorid hinzu. Sobald alles gelöst ist, entfernt man vom Wasserbade und krystallisirt nach 24 Stunden das ausgeschiedene Hydrochlorid aus Alkohol von 96% um (WOLFF, *B.* **27**, 971). — Das Nitrat liefert mit Essigsäureanhydrid ein Derivat $C_{19}H_{26}O_{10}N_4$ (s. u.). — $C_7H_{16}O_5N_4.HCl + H_2O$. Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 165°. $[\alpha]_D$: —15,8° in 10%iger Lösung (W., *B.* **28**, 2615). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Verbindung $C_{19}H_{26}O_{10}N_4 + H_2O$. *B.* Man übergiesst ein Gemenge aus 1 Thl. Glykoseaminoguanidin-Nitrat und 1 Thl. Natriumacetat mit $2\frac{1}{2}$ Thln. heissem Essigsäureanhydrid (WOLFF, *B.* **27**, 972). Man giesst nach dem Abkühlen auf ca. 70° in Benzol, saugt nach 12 Stunden ab und fällt das Filtrat (1 Vol.) mit 3 Vol. Ligroïn. — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Für eine 4%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: —7,85°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Salzsäure oder Natron entsteht die Verbindung $C_9H_{16}O_5N_4$.

Verbindung $C_9H_{16}O_5N_4 + 2H_2O$. *B.* Man trägt 20 g der Verbindung $C_{19}H_{26}O_{10}N_4$ (s. o.) in eine heisse Lösung von 40 g Barythydrat in 100—150 ccm Wasser ein und kocht 1 Minute lang (WOLFF, *B.* **27**, 973). — Rhombische Krystalle. Für eine 4%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: +0,91°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

Milchzuckeraminoguanidin $C_{13}H_{26}O_{10}N_4 = CH_4N_4.C_{12}H_{22}O_{10}$. Amorph. — $C_{13}H_{26}O_{10}N_4.HNO_3$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat mit 1 Mol.-Gew. Milchzucker (WOLFF, *B.* **28**, 2614). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung). — $(C_{13}H_{26}O_{10}N_4)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystalle.

C. *Basen $C_nH_{2n+2}N_4$ (*S. 1167*).

3. *Glutaramidin $C_5H_{12}N_4 = CH_2[CH_2.C(:NH).NH_2]_2$ (*S. 1167*). {*B.* ..... Glutarimidoäther ....} PINNER, Imidoäther S. 143. — Salzsaures Glutaramidin $C_5H_{12}N_4.2HCl + 2H_2O$. Schmelzp.: 79°; 189° (wasserfrei). Aeusserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

S. 1167, Z. 9 v. u. statt: „Glutarimidodiacetat $C_5H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$" lies: „Diacetylglutarsäureamid $C_3H_6(CONH.C_2H_3O)_2$".

4. Sebacinamidin $C_{10}H_{22}N_4 = C_8H_{16}[C(:NH).NH_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Sebaciniminodiisobutyläther-Hydrochlorid (Spl. zu Bd. I, S. 1491) mit alkoholischem Ammoniak (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2843). — $C_{10}H_{22}N_4.2HCl$. Schmelzp.: 166—167°. — $C_{10}H_{22}N_4.2HCl.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Blättchen.

D. *Basen $C_nH_{2n}N_4$ (*S. 1167—1169*).

2. *Hexamethylentetramin, Hexamethylenamin, Urotropin $C_6H_{12}N_4$ (*S. 1167*). Constitutionsformeln: $N(CH_2.N:CH_2)_3$ (LÖSEKANN; vgl. GRASSI, MOTTA, *G.* **29** I, 33); $CH_2:C.CH.CH(NH_2).CH(NH_2).CH:NH$ (mit NH-Brücke: $\lor$ NH) (COHN, *J. pr.* [2] **56**, 345);

```
    /N—    CH2——N\
CH2<   >CH2  CH2<   >CH2
    \N——CH2 ——N/
```

(VAN'T HOFF; vgl. DELÉPINE, *A. ch.* [7] **15**, 523);

```
CH2————N———┐
       .
N.CH2.N<CH2    CH2
        CH2
       .
CH2    N      ┘
```

(DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 218). {*B.* Aus CH_2Cl_2 und alkoholischem NH_3 bei 125° (HÖLAND, *A.* **240**, 225;} DELÉPINE, *Bl.* [3] **11**, 556; *A. ch.* [7] **15**, 476). — *Darst.* Man löst Oxymethylen (S 467) in conc. Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zusatz von etwas Ammoniak und krystallisirt den Rückstand aus kochendem, absolutem Alkohol um (GRASSI, MOTTA, *G.* **29** I, 43). — Es lösen bei 12° 100 Thle. Wasser: 81,32 Thle.; absoluter Alkohol: 3,22 Thle.; $CHCl_3$: 8,09 Thle. (DELÉPINE,, *Bl.* [3] **13**, 353). In warmem Wasser weniger löslich als in kaltem (GRÜTZNER, *Ar.* **236**, 370). Mol. Verbrennungswärme: 1005,85 Cal. bei const. Vol. Lösungswärme in Wasser bei 15°: 4,8 Cal. (D., *Bl.* [3] **15**, 1200). Neutralisationswärme durch Salzsäure etc.: D., *Bl.* [3] **17**, 110. Liefert bei der Reduction in saurer Lösung Methylamin und Trimethylamin, aber weder CO_2 noch Dimethylamin (G., M.; DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 135). Beim Stehen mit HCN wird Iminoessigsäurenitril $NH(CH_2.CN)_2$ und wenig Aminoessigsäurenitril gebildet; mit HCN und rauchender Salzsäure entsteht Nitriloessigsäurenitril $N(CH_2.CN)_3$ (Spl. zu Bd. I, S. 1462). Mit Benzoylchlorid entstehen Tribenzoyltrimethylentriamin und Tribenzoyldiaminodimethylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1170) und mit Diazobenzolchlorid entsteht Pentamethylentetramin; Disazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1493). — Reactionen des Hexamethylentetramins vgl. auch ROMYN, *Fr.* **36**, 44.

Hydrat $C_6H_{12}N_4.6H_2O$. Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung auf gegen 0° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 110). Gestreifte Prismen. Bildungswärme: D. Verwittert rasch, selbst bei 4—5° (D., *Bl.* [3] **13**, 353). Zersetzt sich bei 13,5° (CAMBIER, BROCHET, *Bl.* [3] **13**, 394).

Verbindungen mit Metallsalzen. $(C_6H_{12}N_4)_2MgCl_2 + 9H_2O$. *B.* Aus conc. wässeriger Lösung der Componenten durch Zusatz von Alkohol als krystallinischer Niederschlag. Trikline Prismen aus conc. wässeriger Lösung; wässerige Lösung ganz schwach alkalisch (GRÜTZNER, *Ar.* **236**, 370). — $C_6H_{12}N_4.HgCl_2$. Kleinkrystallinischer Niederschlag (GR.). — $C_6H_{12}N_4.2HgCl_2$. Weisser Niederschlag von mikroskopischen, spiessigen Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (GR.). — $C_6H_{12}N_4.2HgCl_2 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln (D., *Bl.* [3] **13**, 494). Nimmt 2 Atome Brom auf. — $2(C_6H_{12}N_4.2HgCl_2 + H_2O) + NH_4Cl.HgCl_2 + H_2O$. Prismen (D.). — $C_6H_{12}N_4.HgJ_2$. *B.* Als weisser Niederschlag bei Zusatz von alkoholischer HgJ_2-Lösung zu alkoholischer Hexamethylenaminlösung. Feine, glänzende Nadeln; mit Wasser befeuchtet, gelb werdend (GR.). — $C_6H_{12}N_4.2HgJ_2 + H_2O$. Goldgelbe Schuppen. Schmelzp.: 165° (D.). — $C_6H_{12}N_4(HgCy_2)_2$(?). *B.* Aus den Componenten in wässeriger Lösung. Krystallinische Abscheidung von mikroskopischen, hexagonalen Pyramiden. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction (GR.). — $C_6H_{12}N_4.4AgCl$. Prismen (aus NH_3) (D.). — $C_6H_{12}N_4.AgNO_3$. *B.* Durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Hexamethylenamin zu überschüssiger Silberlösung. Niederschlag von flimmernden und glitzernden, mikroskopischen, rhombischen Tafeln. In Wasser neutral löslich. Sehr wenig lichtempfindlich (GR., D., *Bl.* [3] **13**, 73). — $5C_6H_{12}N_4.3Ag_2CO_3 + 15H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 (D.).

Salze und Doppelsalze. Sättigungswärme, Lösungswärme und Bildungswärme der Salze: DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 110. — $C_6H_{12}N_4.HCl.ZnCl_2$. *B.* Bei Gegenwart freier Salzsäure aus der nicht zu verdünnten, wässerigen Lösung der Componenten. Rosetten aus zugespitzten Nädelchen (GR.). — $C_6H_{12}N_4.HCl.CdCl_2 + H_2O$. Monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (GR.). — $C_6H_{12}N_4.HCl.2HgCl_2 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 165° (D.). — $(C_6H_{12}N_4.HCl)_2(HgCl_2)_3$. Seideglänzender Niederschlag von mikroskopischen, monoklinen Säulen. Löslich in warmem Wasser mit saurer Reaction (GR.). — $C_6H_{12}N_4.HBr$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. CH_2ClBr und 2 Mol.-Gew. NH_3 (in Holzgeist bei 0° gesättigt) (D., *Bl.* [3] **11**, 551). Glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich mit saurer Reaction (GR.). Schmelzp.: 187—190°

(unter Zersetzung). Liefert mit $NaNO_2$ und HCl die Verbindung $C_6H_{10}(NO)_2N_4$ (Schmelzp.: 204° unter Zersetzung). — $C_6H_{12}N_4.HJ$. Schmelzp.: 170—171° (LEY, *A.* **278**, 59). Leicht löslich in Wasser, aber sofort unter Jodabscheidung sich zersetzend, schwer in absolutem Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4.HJ)_3.BiJ_3$. Amorpher, orangefarbiger Niederschlag, erhalten aus Hexamethylentetramin und Jodwismuthkalium (LEY), geht unter der Mutterlauge in $(C_6H_{12}N_4.HJ)_2.BiJ_3$ über. Beim Kochen mit Alkohol und HJ bleibt das Salz $(C_6H_{12}N_4.HJ)_2.BiJ_3$ ungelöst. Dieses bildet zinnoberrothe, mikroskopische Säulen. — $C_6H_{12}N_4.HJ.BiJ_3$. Beim Erwärmen des frisch gefällten Salzes $(C_6H_{12}N_4.HJ)_3.BiJ_3$ mit überschüssiger $KJ.BiJ_3$-Lösung (LEY). Mikroskopische, purpurrothe, sechsseitige Blättchen. — $5C_6H_{12}N_4.HJ) + 3(BiJ_3.HJ) + 12H_2O$. Rothe Nadeln, erhalten durch mehrmonatliches Stehen von Hexamethylentetramin mit einem Gemisch aus saurem Wismuthsulfat und KJ (D., *Bl.* [3] **13**, 351). — $C_6H_{12}N_4.HNO_3$ (C., BR.). — *$C_6H_{12}N_4.2HNO_3$. Mol. Verbrennungswärme: 957,28 Cal. bei const. Vol. Lösungswärme in Wasser bei 15°: —14,26 Cal. (D., *Bl.* [3] **15**, 1209). — $C_6H_{12}N_4.H_2SO_4 + H_2O$. Schmelzp.: 108°. Schmelzp.: ca. 188° (wasserfrei) (D., *Bl.* [3] **13**, 54; **17**, 111). — $(C_6H_{12}N_4)_2.H_2SO_4$. Unlöslich in Alkohol (C., BR., *Bl.* [3] **13**, 396). — $2C_6H_{12}N_4 + H_2Cr_2O_7$. Hellgelber Niederschlag, sehr explosiv (C., Br.). — $2C_6H_{12}N_4 + H_2Cr_4O_{13}$. Sehr explosiver Niederschlag (C., Br.). — $5C_6H_{12}N_4.6H_3PO_4 + 10H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, erhalten durch Fällen einer Lösung von Hexamethylentetramin in absolutem Alkohol mit H_3PO_4. Schmelzp.: 188° (unter Zersetzung) (D.). — $C_6H_{12}N_4.H_3AsO_4 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus den alkoholischen Lösungen der Ingredientien. Seideglänzender, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_6H_{12}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Lange, gelbe Nadeln (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* **272**, 285).

*__Dibromid__ $C_6H_{12}N_4Br_2$ (*S. 1168*). Wandelt sich an feuchter Luft in gelbe, glänzende Täfelchen um. Schmelzp.: 196—200° (unter Zersetzung).

*__Dijodid__ $C_6H_{12}N_4J_2$ (*S. 1169*). Blutsteinfarbige Nadeln. Unlöslich in Aether. — $C_6H_{12}N_4J_2.2HgCl_2$. — $C_6H_{12}N_4J_2.2HgJ_2$. — $C_6H_{12}N_4J_2.HBr$. — $C_6H_{12}N_4J_2.HJ$ (HÖHNEL, *Ar.* **237**, 694).

Chlorojodid $C_6H_{12}N_4.JCl$. Weissliches Pulver. Unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform (HÖHNEL).

*__Jodmethylat des Hexamethylentetramins__ $C_6H_{12}N_4.CH_3J$ (*S. 1168*). Zersetzt sich bei ${}^1/_4$-stdg. Kochen mit 30 Thln. Salzsäure von 10% in Methylamin und Formaldehyd (DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 358). — $C_6H_{12}N_4.CH_3J.J_2$. Blutrothe Nadeln (HÖHNEL, *Ar.* **237**, 695). — $C_6H_{12}N_4.CH_3J.J_3$. Grünes Krystallpulver. Schmelzp.: 144° (D.).

Bromäthylat. — Dibromid $C_6H_{12}N_4.C_2H_5Br.Br_2$. Gelbes, mikroskopisches Pulver (HÖHNEL).

*__Jodäthylat__ $C_6H_{12}N_4.C_2H_5J$ (*S. 1168*). — $C_6H_{12}N_4.C_2H_5J.J_4 + 6H_2O$. Schmelzp.: 67° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 358).

Jodisoamylat $C_6H_{12}N_4.C_5H_{11}J$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: ca. 156° (unter Gelbfärbung) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 356). Schwer löslich in absolutem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure wird Isoamylamin abgespalten. — $C_6H_{12}N_4.C_5H_{11}J.J_3$. Dunkelgrünes Krystallpulver. Schmelzp.: 127°.

Jodallylat $C_6H_{12}N_4.C_3H_5J$. Krystalle. Schmelzp.: ca. 148° (unter Zersetzung) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 293). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether.

Hexamethylentetramin-Jodoform $C_6H_{12}N_4.CHJ_3$. *B.* Aus Jodoform und Hexamethylentetramin oder Derivaten des letzteren (EICHENGRÜN, MARQUART, D.R.P. 87812; *B.* **29** Ref., 744; vgl. auch D.R.P. 89243; *B.* **29** Ref., 1027). — Farblose Nädelchen aus Amylacetat; zersetzt sich bei 178° unter Explosion. Löslich in Amylacetat, sonst schwer löslich. Zerfällt leicht in seine Componenten.

Verbindung mit Formaldehyd $2(C_6H_{12}N_4.CH_2O)2HCl.3HgCl_2$. Bildet sich bei Einwirkung von $6CH_2O$ auf eine Lösung von $4NH_4Cl$ und $1HgCl_2$. Krystallinische Blättchen. Schmelzp.: 145°. — $5(C_6H_{12}N_4.CH_2O)6HJ.4HgJ_2$. Entsteht bei Einwirkung von 6—16 Mol.-Gew. CH_2O auf eine Lösung von $4NH_4J$ und $1HgJ_2$. Schmelzp.: 154° (DELÉPINE, *C. r.* **127**, 624).

Verbindung mit Chloral $C_6H_{12}N_4.C_2HOCl_3 + 2H_2O$. *B.* Aus den Componenten in wässeriger Lösung (HÖHNEL, *Ar.* **237**, 697; vgl. auch Höchster Farbw., D.R.P. 87933; *B.* **29** Ref., 746). — Nadeln. Zersetzt sich in warmer, wässeriger Lösung.

Verbindung mit Bromal $C_6H_{12}N_4.C_2HOBr_3 + 2H_2O$. Nadeln (HÖHNEL).

*__Trimethylentrinitrosoamin__ $C_3H_6O_3N_6 = CH_2{<}{N(NO).CH_2 \atop N(NO).CH_2}{>}N.NO$ (*S. 1169*). Verbrennungswärme für 1 g: 3598,8 Cal. (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 1200). Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Triaminotrimethylentriamin (isolirt in Form der o-Oxybenzylidenverbindung, Hptw. Bd. III, S. 72, Z. 13 v. u.) reducirt (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 238).

S. 1169, Z. 3 v. o. statt: „B. 21, 2983" lies: „B. 21, 2883".

*Dinitrosopentamethylentetramin $C_5H_{10}O_2N_6 = CH_2\langle{}^{N—CH_2—N—NO}_{N—CH_2—N—NO}\rangle$ (mit $>CH_2$ und $>CH_2$ zwischen den N-Atomen)
(*S. 1169*). {*B.* Man löst Hexamethylentetramin} oder einfacher ein Gemisch von verdünnter Formaldehydlösung (6 Mol.-Gew.) und 4 Mol.-Gew. Ammoniak (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 231) in 2 Mol.-Gew. {$NaNO_2$ und tropft verdünnte Salpetersäure ein, bis ein bleibender Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist (GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2737; F. MAYER, *B.* **21**, 2888)}. — Mol. Verbrennungswärme: 872,28 Cal. bei const. Vol. (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 1202). Eisessig regenerirt Hexamethylentetramin (D., *Bl.* [3] **13**, 133): $2C_5H_{10}O_2N_6 = C_6H_{12}N_4 + 4CH_2O + 8N$. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Diaminopentamethylentetramin $C_5H_{14}N_6$ (isolirt in Form der Dibenzylidenverbindung, Hptw. Bd. III, S. 29, Z. 3 v. o.) (D., SCH., *A.* **288**, 232).

Verbindung $C_3H_6O_6N_6$. *B.* Beim Eintragen von salpetersaurem Hexamethylentetramin in kalte, abgerauchte Salpetersäure (HENNING, D.R.P. 104280; *C.* **1899** II, 950). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aceton (die Lösung reagirt sauer) und Eisessig; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Explodirt beim raschen Erhitzen unter Knall. Mit Reductions- und Oxydations-Mitteln wird Formaldehyd abgespalten.

XXXVII. *Aminoalkohole (*S. 1169—1177*).

A. *Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S. 1170—1177*).

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O (*S. 1170*).

Methylaminomethanol $C_2H_7ON = OH.CH_2.NH.CH_3$. *B.* Aus Methylamin und überschüssigem Formaldehyd (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 157). — Flüssig. $D^{11,6}$: 0,9524. Wird von KOH in Triformalmethylamin (S. 625) umgewandelt.

Dimethylaminomethanol $C_3H_9ON = OH.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Formaldehyd und Dimethylamin (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 158). — Stechend riechendes Oel. $D^{11,6}$: 0,8170. Bei der Destillation entsteht Methylentetramethyldiamin (S. 625, Z. 10 v. o.).

Aethylaminomethanol $C_3H_9ON = OH.CH_2.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Formaldehyd und Aethylamin (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 157). — Stechend riechendes Oel. $D^{11,6}$: 0,9091. Bei der Destillation entsteht Triformaläthylamin (S. 625).

Diäthylaminomethanol $C_5H_{13}ON = OH.CH_2.N(C_2H_5)_2$. $D^{11,6}$: 0,8520 (HENRY).

Propylaminomethanol $C_4H_{11}ON = OH.CH_2.NH.C_3H_7$. $D^{11,6}$: 0,8993 (HENRY).

Dipropylaminomethanol $C_7H_{17}ON = OH.CH_2.N(C_3H_7)_2$. $D^{11,6}$: 0,8482 (HENRY).

Isobutylaminomethanol $C_5H_{13}ON = OH.CH_2.NH.C_4H_9$. Flüssig. $D^{11,6}$: 0,8651 (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 157).

Diisobutylaminomethanol $C_9H_{21}ON = OH.CH_2.N(C_4H_9)_2$. $D^{11,6}$: 0,8524 (HENRY).

Isoamylaminomethanol $C_6H_{15}ON = OH.CH_2.NH.C_5H_{11}$. Flüssig. $D^{11,6}$: 0,8922 (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 157).

Diisoamylaminomethanol $C_{11}H_{25}ON = OH.CH_2.N(C_5H_{11})_2$. $D^{11,6}$: 0,8236 (HENRY).

2. *Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O (*S. 1170—1173*).

*β-**Aminoäthylalkohol, Aethylolamin, 1-Aminoäthanol(2)** $C_2H_7ON = NH_2.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1170*). *Darst.* Man trägt Aethylenoxyd (S. 114) in überschüssiges conc. Ammoniak unter Kühlung ein und überlässt das Gemisch einige Stunden sich selbst. Die entstandene Lösung von Mono-, Di- und Tri-Aethylolamin trennt man durch Fractioniren, wobei zunächst Wasser, dann zwischen 103° und 120° eine etwa 4%ige, zwischen 120° und 170° eine etwa 67%ige wässerige Lösung von Aethylolamin, dann von 170° ab (bis etwa 200°) dieses selbst wasserfrei übergeht. Bei der Fortsetzung der Destillation in einem Vacuum von etwa 150 mm gewinnt man in der Fraction 200—240° das Diäthylolamin, zwischen 250—280° das Triäthylolamin. Durch nochmalige Destillation der betreffenden Fractionen werden die Basen rein gewonnen (KNORR, *B.* **30**, 910; D.R.P. 97102; *C.* **1898** II, 523). — Farbloses, dickflüssiges, stark basisches Oel von schwachem Geruch. Kp_{737}: 171° (corr.). D^{20}: 1,022. Zieht Wasser und CO_2 an. Wirkt ätzend. Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Sehr wenig löslich in Ligroïn, Benzol und Aether (ca. 1:100), löslich in $CHCl_3$. Flüchtiger mit Aether-, als mit Wasser-Dämpfen. Wird aus der conc. wässerigen Lösung durch KOH nicht abgeschieden. Mol. Refraction: $\mathfrak{M}_{Na} = 16,16$; $\mathfrak{M}_\alpha = 16,12$. Mol. Dispersion: $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 0,41$ (KNORR, *B.* **30**, 1492). — Das Chloroplatinat krystallisirt mit 1 Mol.-Gew. H_2O (CHANCEL, *C. r.* **128**, 314). — $C_2H_7ON.HCl.AuCl_3$. Lange, optisch 2-axige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: ca. 190°

unter vorhergehendem Sintern. — Oxalat. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. 1 L. Alkohol löst bei 20° 0,5 g (CHANCEL). — Pikrolonat (Salz des 1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-4-Nitropyrazolons(5)), (charakteristisch) $C_2H_7ON.C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln. Zersetzungspunkt (rasch erhitzt) ca. 225°. Schwer löslich in Wasser, löslich in ca. 100 Thln. heissem, 400—500 Thln. kaltem Alkohol.

Essigsäureester $C_4H_9O_2N = CH_3.CO_2.CH_2.CH_2NH_2$. — Pikrat $C_4H_9O_2N.C_6H_3O_7N_3$. *B.* Beim Kochen von μ-Methyloxazolinpikrat (Hptw. Bd. I, S. 1239) mit Wasser (GABRIEL, *B.* **22**, 222; GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2502). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167—169°.

***β-Methylaminoäthylalkohol, Methyl-Aethylolamin** $C_3H_9ON = CH_3.NH.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1170*). *B.* Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. Methylaminlösung unter starker Kühlung, neben Methyl-Diäthylolamin (KNORR, MATTHES, *B.* **31**, 1069). Neben Acetylthebaol bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Thebain (Hptw. Bd. III, S. 909) (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1357, 1386). — Ziemlich dickflüssiges Oel. Kp_{747}: 159° (i. D.). D^{20}: 0,937. $[n]_D^{20}$: 1,4385. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Besitzt einen an Häringslake erinnernden Geruch. Starke Base. Zieht CO_2 und Wasser aus der Luft an. Greift Metalle, Kork und die Haut an. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. $HgCl_2$ fällt aus der wässerigen Lösung einen weissen, in der Wärme orangerothen, Phosphormolybdänsäure einen canariengelben, und Kaliumwismuthjodid einen orangerothen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1 : 20000 sichtbar ist. — Chlorhydrat. Zerfliessliches Krystallpulver. — $(C_3H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$. Derbe Tafeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 125—130°. — $C_3H_9ON.HAuCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 145—146°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_3H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 148—150°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

***Dimethyloxäthylamin, Dimethyläthylolamin** $C_4H_{11}ON = (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1171*). *B.* Neben Acetylthebaol bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thebainmethyljodid (Hptw. Bd. III, S. 909) (FREUND, GÖBEL). — *$C_4H_{11}ON.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 195°.

Vinyläther $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.O.CH:CH_2$. *B.* Durch Eindampfen der wässerigen Lösung des 1-Methylmorpholinmethylhydroxyds (S. 647, Z. 15 v. u.) neben Acetaldehyd und Dimethyläthylolamin (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 738). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{740}: 124° (i. D.). D^{20}: 0,8304. n_D^{20}: 1,4235. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Alkaloidreagentien meist schwer lösliche Niederschläge. Sehr leicht flüchtig mit Wasser- und Aether-Dämpfen. — Chlorhydrat. Derbe Nadeln. Hygroskopisch. — $C_6H_{13}ON.HAuCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich. — $(C_6H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Blassrother Niederschlag. In Wasser leicht löslich. — Pikrat $C_6H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 85°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrolonat $C_6H_{13}ON.C_{10}H_8O_5N_4$. Glänzende, braungelbe Würfelchen mit abgestumpften Ecken aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 138° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

***Trimethyläthoxyliumhydrat, Cholin** $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH).CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1171*). *Vork.* In Malzkeimen und Weizenkeimen (E. SCHULZE, FRANKFURT, *B.* **26**, 2151). In Samen von Strophantus hispidus und Strophantus Kombé (THOMS, *B.* **31**, 271, 404). In den Blättern und im Holz der Fabiana imbricata (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **237**, 9). In Flor. Chamomill. vulg., Herb. Millefolii, Herb. Meliloti, Fol. Malvae, Herb. Cochleariae. Fruct. Anisi vulgaris, Cort. Sambui, Sem. Robiniae Pseudacaciae, Capsella bursa pastoris, in den Samen von Lathyrus sativa und Lathyrus Cicera (JAHNS, *Ar.* **235**, 156). Im wässerigen Extracte des Gehirns (GULEWITSCH, *H.* **27**, 81). — Beim Behandeln mit conc. Salpetersäure entsteht Muscarin (Hptw. Bd. I, S. 1230 u Spl. dazu) und Nitrosocholinsalz (s. u.). — Reactionen: GULEWITSCH, *H.* **24**, 519. — Physiologische Wirkung: MOTT, HALIBURTON, *C.* **1899** II. 61. — $C_5H_{14}ONCl$ (bei 100°). Lange, sehr zerfliessliche Nadeln (aus Alkohol) (NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 263). — Chlorzink giebt in alkoholischen Lösungen von Cholinchlorid krystallinischen Niederschlag. — $C_5H_{14}ONCl.6HgCl_2$. Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 242—243°. Löst sich bei 24,5° in 56,6 Thln. Wasser (MÖRNER, *H.* **22**, 520; vgl. GULEWITSCH, *H.* **20**, 298; **24**, 517). — Das *Platinsalz scheidet sich aus heissen Lösungen zunächst in rhombischen (?) Nadeln aus, die in monokline Krystalle übergehen. Hat keinen constanten Zersetzungspunkt; löst sich bei 21° in 5,82 Thln. Wasser. — *Goldsalz. Löst sich bei 21° in 75,2 Thln. Wasser; unlöslich in Aether. — $C_5H_{14}ONBr$ (über H_2SO_4). Blätter (aus Aether-Alkohol) (N.). — $C_5H_{14}ONJ$ (über H_2SO_4). Nadeln (N.).

Cholinvinyläther $C_7H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH).CH_2.CH_2.O.CH:CH_2$. Jodid $C_7H_{16}ONJ = (CH_3)_3NJ.CH_2.CH_2.O.CH:CH_2$ (Jodmethylat des Dimethyläthylolaminvinyläthers. s. o.). Derbe Kryställchen (Oktaëder bezw. Combinationen von Oktaëdern mit

Rhombendodekaëdern) aus Methylalkohol + Aether (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 740). Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Hydroxyds scheiden sich, unter Entwickelung von Acetylen und Trimethylamin, braune, flockige Polymerisationsproducte des Vinyläthers $O(CH:CH_2)_2$ ab.

Nitrosocholin. Beim Abdampfen des Cholinplatinchloridsalzes mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen Muscarinplatinsalz und Nitrosocholinsalz, das man durch kaltes Wasser vom ersteren trennen kann (NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 286). — $(C_5H_{13}O_2N_2Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schmelzp.: 223—224° (unter Zersetzung). — $C_5H_{13}O_2N_2Cl.AuCl_3$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 240°.

***Acetylcholinchlorid** $C_7H_{16}O_2NCl = ClN(CH_3)_3.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$ (*S. 1171*). $(C_7H_{16}O_2NCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. Hellgelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 223° bis 224° (NOTHNAGEL). — $*C_7H_{16}O_2NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 154—155° (N.).

Lactocholin $C_{13}H_{32}O_5N_2 = CH_3.CH<{O.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH \atop CO_2.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH}$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von Cholin mit 1 Mol.-Gew. Milchsäure (SCHMIDT, *B.* **24** Ref., 967; NOTHNAGEL). — $C_{13}H_{30}O_3N_2Cl_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange Säulen. Schmelzp.: 220—221°. Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

Oxyisobuttercholin $C_{14}H_{34}O_5N_2 = (CH_3)_2C<{O.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH \atop CO_2.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH}$. *B.* Aus Cholin und Oxyisobuttersäure (NOTHNAGEL). — $C_{14}H_{32}O_3N_2Cl_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schmelzp.: 221°.

Oxyisovaleriancholin $C_{15}H_{36}O_5N_2 = C_4H_8<{O.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH \atop CO_2.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH}$. *B.* Aus Cholin und Oxyisovaleriansäure (N.). — $C_{15}H_{34}O_3N_2Cl_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 223—224°.

Aethylaminoäthylalkohol, Aethyl-Aethylolamin $C_4H_{11}ON = C_2H_5.NH.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. Aethylaminlösung unter starkem Kühlen, neben Aethyl-Diäthylolamin (KNORR, SCHMIDT, *B.* **31**, 1073). — Oel. Kp_{751}: 167—169° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 0,914. $n_D{}^{20}$: 1,444. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schwer flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe rauchen stark an der Luft; zieht CO_2 und Wasser an; greift Metalle, Kork und die Haut ziemlich stark an. $HgCl_2$ fällt aus der wässerigen Lösung einen weissen, Phosphormolybdänsäure einen gelben, krystallinischen, Kaliumcadmiumjodid einen weissen, noch in der Verdünnung 1:2000 sichtbaren, Kaliumwismuthjodid einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, aus der salpetersauren Lösung der Base dunkelrubinrothe, glänzende Prismen vom Schmelzp.: 170°. — Chlorhydrat. Glänzende, an der Luft zerfliessende Nadeln. — $C_4H_{11}ON.HAuCl_4$. Hellgelbe Nadeln aus conc. wässeriger Lösung. Schmelzp.: 127°. — $(C_4H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, dunkelorangegelbe, sehr flächenreiche Krystalle aus Wasser + Alkohol. Schmelzp.: ca. 146°. Sehr hygroskopisch. — Pikrat $C_4H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe, monokline Prismen aus sehr conc. wässeriger Lösung. Schmelzp.: 125—127°.

S. 1172, Z. 9 v. o. statt: „Doppelsalz" lies: „Golddoppelsalz".

* **Triäthyläthoxyliumchlorid** $C_8H_{20}ONCl = ClN(C_2H_5)_3.CH_2.CH_2.OH$ (S. *1172*). *B.* Neben Triäthylamin, bei der Reduction von Triäthyläthylalammoniumchlorid (S. 477) mit Natriumamalgam in sehr verdünnter Schwefelsäure (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1509). — $(C_8H_{20}ONCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, orangerothe Täfelchen. Schmelzp.: 212—216° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

***Iminoäthylalkohol, Diäthylolamin, Dioxydiäthylamin** $C_4H_{11}O_2N = NH(CH_2.CH_2.OH)_2$ (*S. 1172*). *B.* Beim Digeriren von Dibromdiäthylaminbromhydrat (S. 602) mit $AgNO_3$-Lösung (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 812). — *Darst.* Vgl. β-Aminoäthylalkohol, S. 644 (KNORR, *B.* **30**, 916). — Prismen. Schmelzp.: 28°. Kp_{748}: 270°. Kp_{150}: 217—218° (i. D.). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. D^{20}: 1,0966. — Starke, einsäurige Base. Raucht stark an der Luft und zerfliesst sehr schnell, wirkt ätzend. Lässt sich aus der wässerigen Lösung durch Kalilauge nicht abscheiden. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Mischbar mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Ziemlich löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Benzol, Ligroïn und Aether. Mol. Refraction: $\mathfrak{M}_\alpha = 26{,}95$. Mol. Dispersion: $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 0{,}67$ (KNORR, *B.* **30**, 1492). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160—170° entsteht Morpholin (S. 647) (KNORR, *A.* **301**, 1). — *Chloroplatinat. Prismen mit sechsseitigem Umriss. Zersetzungspunkt unscharf bei 145° (K.). Beiderseitig zugespitzte Nadeln. Schmelzp.: 160—161° unter Aufschäumen (G., E.). — $C_4H_{11}O_2N.HAuCl_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: ca. 122° (K.); 119—120° (G., E.). — Nitrat $C_4H_{11}O_2N.HNO_3$. Spitze Rhomben aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 69°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol; unlöslich in Aether. Aeusserst hygroskopisch. — Pikrat $C_4H_{11}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Sechsseitige Blättchen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: ca. 109—110°. — Pikrolonat $C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8O_5N_4$. Kurze, gelbe, optisch zweiaxige Prismen. Zersetzt sich bei ca. 216°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Morpholin $C_4H_9ON = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>O$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylolamin (S. 646) 70%iger Schwefelsäure auf 160° (KNORR, *B.* **30**, 918; *A.* **301**, 1; D.R.P. 95854; *C.* **1898** I, 813). — Farbloses, leicht bewegliches Oel. Kp: 126—130°. Sehr hygroskopisch. Von piperidinähnlichem Geruch. Sehr flüchtig. Stark alkalische Reaction. Sehr beständig gegen Wasser, Säuren und Basen. Aus der ätherischen Lösung fällt CO_2 einen weissen, krystallinischen Niederschlag (wahrscheinlich $C_4H_8ON.CO_2.C_4H_{10}ON$). — $C_4H_9ON.HCl$. Schmelzp.: 174—177° (unter Zersetzung). — $C_4H_9ON.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: ca. 40° (unter Zersetzung). — $(C_4H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$. Kurze Prismen. Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung). In Wasser ziemlich löslich. — Pikrat $C_4H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 145—147°. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Pikrolonat $C_4H_9ON.C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 255°. In Wasser schwer löslich.

Nitrosomorpholin $C_4H_8O_2N_2 = C_4H_8ON.NO$. *B.* Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung von Morpholin mit Natriumnitrit (KNORR, *A.* **301**, 6). — Gelbe Krystalle. Geruch wie Nitrosopiperidin. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp.: 29°. Kp_{747}: 224—224,5°. Zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction.

3-Aethoxymorpholin $C_6H_{13}O_2N = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH.OC_2H_5}{CH_2.CH_2}>O$ *s. Spl. zu S. 1230.*

* **Methyliminoäthylalkohol, Methyl-Diäthylolamin** $C_5H_{13}O_2N = CH_3.N(CH_2.CH_2.OH)_2$ (*S. 1172*). *B.* Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. $NH_2.CH_3$-Lösung unter starker Kühlung, neben Methyl-Aethylolamin (S. 645) (KNORR, MATTHES, *B.* **31**, 1071). — Dickflüssiges Oel. Kp_{747}: 246—248° (i. D.). D^{20}: 1,0377. n_D^{20}: 1,4678. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Sehr wenig löslich in Aether. Besitzt nur einen schwachen Geruch. Zieht aus der Luft CO_2 und Wasser an. Der Dampf raucht stark an der Luft; greift Metalle und die Haut stark an. $HgCl_2$ fällt aus der wässerigen Lösung einen weissen, schon bei geringem Erwärmen ziegelrothen, Phosphormolybdänsäure einen gelben, Tanninlösung einen weissen und Kaliumwismuthjodid einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1:10000 sichtbar ist. Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° entsteht Methylmorpholin (s. u.) (K., *A.* **301**, 10). — *Chlorhydrat. Sehr hygroskopische Krystallmasse. — $C_5H_{13}O_2N.HAuCl_4$. Schief abgeschnittene Prismen aus sehr conc. wässeriger Lösung. Schmelzp.: 101—102°. — *$(C_5H_{13}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Rhomboëdrische Prismen, die bei 145° sintern und sich bei 148—150° zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

* **1-Methylmorpholin** $C_5H_{11}ON = CH_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>O$ (*S. 1172*). *B.* Bei 16-stdg. Erhitzen von 26 g Methyldiäthylolamin (s. o.) mit 130 ccm 70%iger Schwefelsäure auf 160° (KNORR, *A.* **301**, 10; D.R.P. 95854; *C.* **1898** I, 813). Das Jodmethylat entsteht auch durch Erhitzen von Morpholin (s. o.) mit CH_3J (K.). — Leicht bewegliche, flüchtige, farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Kp_{750}: 115—116°. D^{20}_4: 0,9051. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. n_D^{20}: 1,4332. Sehr beständig gegen Säuren und Basen. Jodwasserstoffsäure führt bei 240° in Morpholin über. — *$(C_5H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Blassrothe Nadeln. Zersetzt sich bei 199°. In Wasser sehr leicht löslich. — *$C_5H_{11}ON.HCl.AuCl_3$. Derbe Prismen. Schmelzp.: 183°. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Pikrat $C_5H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 225—226°. In Alkohol und Aether fast unlöslich.

*Jodmethylat $C_6H_{14}ONJ = J.(CH_3)_2N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>O$ (*S. 1172*). Nadeln aus Alkohol, die, rasch erhitzt, gegen 246° schmelzen (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 738). Durch Eindampfen der wässerigen Lösung des Hydroxyds entsteht der Vinyläther des Dimethyläthylolamins (S. 645), neben geringen Mengen Acetaldehyd und Dimethyläthylolamin.

Aethyldiäthylolamin $C_6H_{15}O_2N = C_2H_5.N(CH_2.CH_2.OH)_2$. *B.* Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. Aethylaminlösung unter starker Kühlung, neben Aethyl-Aethylolamin (KNORR, SCHMIDT, *B.* **31**, 1074) — Gelbliches Oel. Kp_{750}: 251—252° (Faden i. D.). D^{20}_4: 1,0135. n_D^{20}: 1,4663. Mol. Refraction: 36,37. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Riecht schwach ammoniakalisch. Zieht begierig Wasser und CO_2 an. Die Dämpfe rauchen stark an der Luft. Greift die Haut und Metalle stark an. $HgCl_2$ giebt in der wässerigen Lösung eine weisse, in der Wärme rothbraune, Phosphormolybdänsäure eine gelbliche, krystallinische, Kaliumcadmiumjodid und Tannin eine weisse Fällung, während Kaliumwismuthjodid noch in der Verdünnung von 1:1000 einen orangerothen Niederschlag bewirkt und aus der salpetersauren Lösung der Base ein ziegelrothes Pulver vom Schmelzp.: 154—156° ausscheidet. Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° entsteht Aethylmorpholin (s. u.) (K., *A.* **301**, 14). — Chlorhydrat. Eisblumenartige Blättchen aus sehr conc.

Lösung, die an der Luft zerfliessen. — $C_6H_{15}O_2N.HAuCl_4$. Hellorangegelbe Prismen. Schmelzp.: 81° nach vorhergehendem Sintern. Leicht löslich in heissem Wasser. — $(C_6H_{15}O_2N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe, flache, rhombische Prismen oder radialfaserige, seideglänzende Nädelchen aus conc. wässeriger Lösung. Schmilzt wasserhaltig bei 49—50°, wasserfrei bei 108—110°. Sehr hygroskopisch. — Pikrat $C_6H_{15}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe, büschelförmige Nadeln bezw. kurze, durchsichtige Prismen oder Tafeln aus conc. Lösung. Schmelzp.: 100—101°.

1-Aethylmorpholin $C_6H_{13}ON = C_2H_5.N<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>O$. *B.* Bei 18-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Aethyldiäthylolamin mit 5 Thln. 70%iger Schwefelsäure auf 160° (KNORR, *A.* **301**, 14; D.R.P. 95854; *C.* **1898** I, 813. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Kp_{750}: 138—139°. D^{20}_4: 0,8996. n_D^{20}: 1,4410. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. — $C_6H_{13}ON.HCl + H_2O$. Zerfliesslich. — $(C_6H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangegelbe Nadeln. In Alkohol schwer löslich. Schmelzp.: 197—198°. — $C_6H_{13}ON.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Prismen. Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes: 86—89°, des wasserfreien: 125°. — Pikrat $C_6H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 189—190°.

Aethylmorpholinmethylhydroxyd $C_7H_{17}O_2N = {}^{C_2H_5}_{CH_3}>N(OH)<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>O$. *B.* Aus seinem Jodid mit Silberoxyd (KNORR, *A.* **301**, 17). — Oel. Zersetzt sich unter Aldehydabspaltung. — Jodid $C_7H_{16}ONJ$. *B.* Aus Methylmorpholin und C_2H_5J oder aus Aethylmorpholin und CH_3J. Sehr hygroskopisch. Schmelzp.: 164—166°.

Aethyl-Diäthylolaminjodäthylat $C_8H_{20}O_2NJ = (HO.CH_2.CH_2)_2N(C_2H_5)_2.J$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 212—214° (KNORR, SCHMIDT, *B.* **31**, 1076).

***Azoäthylalkohol (Triäthylolamin)** $C_6H_{15}O_3N = N(CH_2.CH_2.OH)_3$ (*S. 1172*). *B.* Siehe Aethylolamin (S. 644) (KNORR, *B.* **30**, 918. Das Chlorhydrat entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf 2-Chloräthylalkohol (S. 78) (CHANCEL, *C. r.* **128**, 314). — Zähflüssiges Oel. Kp_{150}: 277—279°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. D^{20}: 1,1242. Starke, einsäurige Base, die an der Luft CO_2 und Wasser anzieht und sich allmählich dunkel färbt. Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Löslich in $CHCl_3$, schwer in Ligroïn, Benzol und Aether. Aus seiner wässerigen Lösung wird es von KOH als Kaliumsalz (feine Nadeln) abgeschieden. Mol. Refraction: $\mathfrak{M}_{Na} = 38{,}00$; $\mathfrak{M}_\alpha = 37{,}82$. Mol. Dispersion: $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 1{,}07$ (K., *B.* **30**, 1492). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure entsteht Oxäthylmorpholin (s. u.) (K., *A.* **301**, 9). — $C_6H_{15}O_3N.HCl$. Derbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 177°. — $C_6H_{15}O_3N.H_2PtCl_6$. Säulen aus Weingeist. Schmelzp.: ca. 118—119°. — $C_6H_{15}O_3N.HAuCl_4 + H_2O$. Vierseitige Blättchen. Schmelzp. (der wasserfreien Substanz): ca. 77—78°. — Pikrat $C_6H_{15}O_3N.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmelzpunkt: 126—127°.

1-Oxyäthylmorpholin $C_6H_{13}O_2N = HO.CH_2.CH_2.N<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>O$. *B.* Aus Morpholin (S. 647) und Aethylenoxyd (S. 114) oder durch Erhitzen von Triäthylolamin (s. o.) mit Schwefelsäure (KNORR, *A.* **301**, 9; D.R.P. 95854; *C.* **1898** I, 813). — Dickflüssiges Oel. Kp_{740}: 226—227°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. n_D^{20}: 1,4780.

***Thioäthylamin** $C_4H_{12}N_2S = S(CH_2.CH_2.NH_2)_2$ (*S. 1172*). *B.* Beim Einleiten von H_2S in Vinylamin (S. 617) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 2497).

***Aminoäthylmercaptan, 1-Aminoäthanthiol(2)** $C_2H_7NS = NH_2.CH_2.CH_2.SH$ (*S. 1173, Z. 23 v. o.*). *B.* Durch 2¼-stdg. Erhitzen von μ-Mercaptothiazolin (Hptw. Bd. I, S. 1262) mit rauchender Salzsäure auf 155°, neben H_2S und CO_2 (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2837).

Methylsulfonäthylamin $C_3H_9O_2NS = CH_3.SO_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht neben Bismethylsulfonäthylamin (s. u.) beim Eindampfen von Methylchloräthylsulfon (S. 131) mit überschüssigem Ammoniak (WALTER, *B.* **27**, 3047). Man löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, filtrirt und fällt durch absoluten Alkohol das Hydrochlorid der Imidbase. Das Filtrat davon wird eingeengt, vom auskrystallisirten NH_4Cl abfiltrirt und durch absoluten Alkohol salzsaures Methylsulfonäthylamin gefällt. — $(C_3H_9O_2NS.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln. Schmelzp.: 220—221° (unter Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Bismethylsulfonäthylamin $C_6H_{15}O_4NS_2 = (CH_3.SO_2.CH_2.CH_2)_2NH$. *B.* Siehe oben Methylsulfonäthylamin (WALTER, *B.* **27**, 3048). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{15}O_4NS_2.HCl$. Nädelchen und silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 202—203°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — $(C_6H_{15}O_4NS_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orange-

rothe Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

***μ-Methylthiazolin** $C_4H_7NS = \begin{matrix} CH_2.N \\ \vdots \\ CH_2.S \end{matrix} \!\!>\! C.CH_3$ (*S. 1173*). *B.* Entsteht beim Kochen von 9 g Thioacetamid (Hptw. Bd. I, S. 1243) mit 50 ccm 1,2-Dibromäthan (Pinkus, *B.* **26**, 1083). Aus 4 g Thiacetamid und 10 g bromwasserstoffsaurem β-Bromäthylamin (S. 601) bei 90° (Gabriel, Hirsch, *B.* **29**, 2610). Man löst das Product in Wasser und destillirt mit Natronlauge.

S. 1173, Z. 28 v. o. statt: „$CH_2(NH_2.CH_2.CH_2.S—)_2$" lies: „$(NH_2.CH_2.CH_2.S—)_2$".
S. 1173, Z. 31 v. o. statt: „Aminomercaptanessigsäure" lies: „Aminomercaptan und Essigsäure".

3. *Derivate der Propylalkohole C_3H_8O (*S. 1173—1176*).

1) ****Derivate des Normalpropylalkohols*** (*S. 1173—1174*).

***γ-Oxypropylamin, 1-Aminopropanol(3)** $C_3H_9ON = HO.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 1173*). *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfontrimethylenimid (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit 25%iger Schwefelsäure auf 170—180° (Howard, Marckwald, *B.* **32**, 2031). — *Pt-Salz. Schmelzp.: 199°. — Pikrat $C_3H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 222° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Thiopropylamin $C_6H_{16}N_2S = (NH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2S$. *B.* Beim Kochen von Diphtaliminopropylsulfid (Hptw. Bd. II, S. 1803) mit conc. Salzsäure (Lehmann, *B.* **27**, 2174). — Oel. Kp_{753}: 247—248°.

Diaminodipropylsulfoxyd $C_6H_{16}ON_2S = (NH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2SO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-stdg. Kochen von 5 g Diphtaliminopropylsulfoxyd (Hptw. Bd. II, S. 1803) mit 70 ccm Salzsäure (von 20%) (Lehmann, *B.* **27**, 2175). — $C_6H_{16}ON_2S.2HCl$. Nadeln (aus Alkohol).

Diaminodipropylsulfon $C_6H_{16}O_2N_2S = (NH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2SO_2$. *B.* Entsteht neben Phtalsäure beim Kochen von Propylsulfondiphtalamidsäure (Hptw. Bd. II, S. 1796) mit Salzsäure (Lehmann, *B.* **27**, 2176). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—206°. — Pikrat $C_6H_{16}O_2N_2S.2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°.

***Dipropylamino-γ-Disulfid** $C_6H_{16}N_2S_2 = (NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.S—)_2$ (*S. 1174*). *B.* Entsteht neben Phtalsäure bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von Diphtaliminopropyldisulfid (Hptw. Bd. II, S. 1803) mit conc. Salzsäure (Lehmann, *B.* **27**, 2172).

2) ****Derivate des Isopropylalkohols*** (*S. 1174—1176*).

Aminoisopropylacetat, β-Acetoxypropylamin $C_5H_{11}O_2N = CH_3.CH(O.COCH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Eindampfen von βμ-Dimethyloxazolin (Spl. zu Bd. I, S. 1239) mit Salzsäure (Uedinck, *B.* **32**, 976). — $(C_5H_{11}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Schüppchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 207—209° (unter Zersetzung).

S. 1175, Z. 4 v. u. statt: „$OH.CH(CH_2Cl)$" lies: „$OH.CH(CH_2Cl)_2$".

Aminopropyl-β-Mercaptan, 1-Aminopropanthiol(2) $C_3H_9NS = H_2N.CH_2.CH(CH_3).SH$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von βμ-Mercaptomethylthiazolin (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 150° (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 2838). — $C_3H_9NS.HCl$. Wasserklare, rhombische oder quadratische Tafeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 87—88°. — Pikrat $C_3H_9NS.C_6H_3O_7N_3$. Spitze, derbe, rhombische Tafeln oder Pyramiden aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 143—144° unter Zersetzung.

Diaminodipropyl-β-Disulfid $C_6H_{16}N_2S_2 = [NH_2.CH_2.CH(CH_3).S—]_2$. *B.* Durch Oxydation von salzsaurem Aminopropyl-β-Mercaptan (s. o.) mit Jodjodkalium (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 2839). — Aminartig riechende, in Wasser mit alkalischer Reaction leicht lösliche Flüssigkeit. — $C_6H_{16}N_2S_2.2HCl$. Krystallmehl aus 96%igem Alkohol. Sintert von 209° an und schmilzt bei 213—214°. — Pikrat $C_6H_{16}N_2S_2.2C_6H_3O_7N_3$. Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 162—163°.

***μβ-Mercaptomethylthiazolin** $C_4H_7NS_2 = \begin{matrix} CH_3.CH—S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\! C.SH$ (*S. 1176*). *B.* Man vermischt 1-Aminopropylen (S. 617) mit CS_2, beide in gekühlter, ätherischer Lösung, verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand auf dem Wasserbade (Gabriel, v. Hirsch, *B.* **29**, 2749). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 95—97°; 88—90°.

3a. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

1) ***1-Aminobutanol(2), β-Oxybutylamin*** $NH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$.

β-Aethoxybutylamin $C_6H_{15}ON = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht neben Di-β-Aethoxybutylamin (s. u.) bei 3-stdg. Erhitzen auf 140° von 15 g 1-Chlor-2-Aethoxy-

butan (S. 111) mit 75 ccm, bei 15° mit Ammoniak gesättigtem Alkohol (BOOKMAN, *B.* **28**, 3112). Man trennt die Körper durch fractionirte Destillation. — Flüssig. Kp: 139—141°. D^{16}: 0,8505. Etwas löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht 2-Chlorbutylamin (S. 606). — Pikrat $C_6H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 156° (B.); 142° (LUCHMANN, *B.* **29**, 1426 Anm.).

Di-β-Aethoxybutylamin $C_{12}H_{27}O_2N = [C_2H_5.CH(O.C_2H_5)CH_2]_2NH$. *B.* Entsteht neben β-Aethoxybutylamin (s. d.) beim Erhitzen von 1-Chlor-2-Aethoxybutan mit alkoholischem Ammoniak (BOOKMAN, *B.* **28**, 3117). — Flüssig. Kp: 230°. D^{16}: 0,87. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht Dibrombutylamin, das beim Destilliren mit conc. Kalilauge Dicrotylamin $C_8H_{15}N$ (S. 619) liefert. — $C_{12}H_{27}O_2N.HCl.AuCl_3$. Feine, orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 113°. — Pikrat. Schmelzp.: 83—85°.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{26}O_3N_2 = C_{12}H_{26}O_2N.NO$. Oel. Kp: 259° (BOOKMAN).

2) ***1-Aminobutanol(3), γ-Oxybutylamin*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.NH_2$.

γ-Aethoxybutylamin $C_6H_{15}ON = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht neben Butylamin bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in das Gemisch aus 15 g γ-Chlorbutyronitril und 300 ccm absolutem Alkohol (BOOKMAN, *B.* **28**, 3119). Bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in die Lösung von 15 g β-Aethoxybutyronitril in 400 ccm absolutem Alkohol (LUCHMANN, *B.* **29**, 1425). — Flüssig. Kp: 148°. D^{19}: 0,8468. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entsteht 3-Chlorbutylamin (S. 607). — $(C_6H_{15}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 190°. Orangefarbener Niederschlag (aus alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 192° (unter Zersetzung). — Oxalat. Schmelzp.: 198—200°.

3) ***1-Aminobutanol(4), δ-Oxybutylamin*** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$.

δ-Methoxybutylamin $C_5H_{13}ON = CH_3O.(CH_2)_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von γ-Methoxybutyronitril mit Methylalkohol und Natrium (SCHLINCK, *B.* **32**, 948). — Wasserhelles Oel von penetrantem, schweissartigem Geruch, das an der Luft unter Anziehung von Wasser und CO_2 erstarrt. Kp: 142—145°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Nebel. — Chlorhydrat. Aeusserst hygroskopische, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_5H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, die sich von ca. 175° ab zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

4. *Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ (*S. 1176*).

Aminodiäthylcarbinol, 2-Aminopentanol(3) $C_5H_{13}ON = CH_3.CH(NH_2).CH(OH).C_2H_5$. *B.* Durch Reduction von salzsaurem Aminodiäthylketon oder (besser) Isonitrosodiäthylketon mit Natriumamalgam (neben Diäthylketon und Ammoniak) (JÄNICKE, *B.* **32**, 1099). — Oel. Kp: 169—173°. $D^{23,5}$: 0,9289. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol; fast unlöslich in Aether. — $(C_5H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 154°.

5. *Derivate der Alkohole $C_6H_{14}O$ (*S. 1176—1177*).

1) ****Aminomethylisobutylcarbinol, 2-Methyl-2-Aminopentanol(4) (Diacetonalkamin)*** $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH(OH).CH_3$ (*S. 1176*). *B.* Man versetzt die Lösung von freiem Diacetonamin (aus 50 g Diacetonamindioxalat) in 400 ccm Wasser mit 2%igem Natriumamalgam (enthaltend 6 At.-Gew. Natrium) und neutralisirt nach 2 Tagen mit Salzsäure (KAHAN, *B.* **30**, 1318). Durch Reduction von Diacetonhydroxylamin mit der 6-fachen Menge 2½%igem Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1378). — Giebt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure 4-Chlor- bezw. Brom-2-Amino-2-Methylpentan (S. 612). Condensirt sich mit Senfölen zu Oxyhexylthioharnstoffen, die leicht in Penthiazolinderivate überführbar sind.

2) ***Oxy-β-Isohexylamin*** $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(OH).CH_2.CH(NH_2).CH_3$ oder $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(NH_2).CH_3$. *B.* Entsteht neben β-Isohexylamin (S. 612) und der Base $C_6H_{13}N$ bei der Reduction von Mesityloxim mit Natrium (+ absolutem Alkohol) (KERP, *A.* **290**, 151). — Flüssig. Kp: 171—174°. Etwas löslich in Wasser. — Oxalat $(C_6H_{15}ON)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°.

3) ***2-Amino-2,3-Dimethylbutanol(3)*** $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(NH_2).C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduction der Verbindung $C_6H_{12}O_4N_2$ aus Tetramethyläthylen + N_2O_4 (DEMIANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Pseudomonokline Krystalle. Schmelzp.: 10°. Kp_{254}: 160—161°. D^0_0: 0,9028.

6. *Derivate der Nonylalkohole (*S. 1177*).

Triacetonalkadiamin $C_9H_{22}ON_2 = NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$ *siehe S. 502.*

A α. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

1. Derivat des Alkohols $C_6H_{12}O$.

1-Aminocyclohexanol(4) $C_6H_{13}ON = NH_2.CH<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH.OH$. — $(C_6H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelbe Täfelchen (aus Alkohol) (NOYES, BALLARD, *B.* **27**, 1450).

2. Derivate der Alkohole $C_9H_{18}O$.

1) ***6-Amino-2,6-Dimethyl-Hepten(1)-ol(4)*** $C_9H_{19}ON = CH_2:C(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2.C(NH_2)(CH_3)_2$. **Dimethylderivat** $C_{11}H_{23}ON = CH_2:C(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2.C[N(CH_3)_2](CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln des Jodmethylats des N-Methyltriacetonalkamins (S. 501) in wässeriger Lösung mit Silberoxyd und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlösung (Chem. Fabrik vorm. E. SCHERING, D.R.P. 96657; *C.* **1898** II, 157). — Dickes Oel. Kp: 204—208°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Geht durch Methylirung und Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd unter Abspaltung von Trimethylamin in Dimethylheptadiënol (S. 87) über.

2) ***Aminoalkohol*** $C_9H_{19}ON$ ***aus Campherphoron*** $(CH_3)_2C.NH_2$ / $CH_2.CH.CH.OH$ / CH_2 $CH.CH_3$ (vgl. HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1345). *B.* Aus Oxaminodihydrocampherphoron durch Reduction mit Natrium in Alkohol (KERP, *A.* **290**, 145). — Oxalat $(C_9H_{19}ON)_2C_2H_2O_4$ (über H_2SO_4). Krystalle.

B. *Aminoderivate der Glykole $C_nH_{2n+2}O_2$ (*S. 1177*).

2. *Derivate der Glykole $C_3H_8O_2$ (*S. 1177*).

1) ****Derivate des Propylenglykols*** $CH_3.CH(OH).CH_2.OH$ (*S. 1177*).

γ-Amino-αβ-Propylenglykol, 1-Aminopropandiol(2,3) $C_3H_9O_2N = H_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Durch längeres Kochen von Acetyl-βγ-Dibrompropylamin mit Wasser (CHIARI, *M.* **19**, 576). — *Darst.* Durch Vermischen von 1 Thl. Glycid (S. 117) mit 100 Thln. 25%iger Ammoniaklösung (L. u. ED. KNORR, *B.* **32**, 752). — Sehr zähflüssiges Oel von schwach basischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Kp_{325}: 238—239. Kp_{739}: 264—265° (nicht völlig unzersetzt). D^{20}_4: 1,1752. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. n_D^{10}: 1,49. Zieht aus der Luft Wasser und CO_2 an. Durch HNO_2 entsteht Glycerin. — $(C_3H_9O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: ca. 69—74°. — Pikrolonat $C_3H_9O_2N.C_{10}H_8O_5N_4$. Concentrisch gruppirte Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 219—220° unter Zersetzung.

γ-Methylamino-αβ-Propylenglykol $C_4H_{11}O_2N = CH_3.NH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Durch Eintropfen von Glycid (S. 117) in Methylaminlösung (S. 596) unter Kühlung, neben β-Methylamino-αγ-Propandiol (S. 652) und neben Bispropandiolmethylamin (L. u. ED. KNORR, *B.* **32**, 754). — Oel. Kp_{748}: 239—241°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol. Nimmt aus der Luft Wasser und CO_2 auf. — Pikrolonat $C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8O_5N_4$. Orange Prismen aus Alkohol. Schmelzp. (nach vorhergehendem Sintern): 212°. Schwer löslich.

γ-Methylnitramino-αβ-Propylenglykol, Dioxypropylmethylnitramin $C_4H_{10}O_4N_2 = CH_3.N(NO_2).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Bei allmählichem Versetzen unter Abkühlen von 5 g Methylallylnitramin (S. 618), vertheilt in 25 g Wasser, mit der Lösung von 4,5 g $KMnO_4$ in 450 ccm Wasser (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **15**, 203). — Liefert ein bei 102° schmelzendes Dibenzoat $C_4H_8O_2N_2(C_7H_5O_2)_2$, das aus Aether in Nadeln krystallisirt.

***γ-Dimethylamino-αβ-Propylenglykol (Dimethylpropylglykolin)** $C_5H_{13}O_2N = (CH_3)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (*S. 1177*). *B.* Aus Glycid (S. 117) und 33%iger Dimethylaminlösung (S. 598) unter starker Kühlung (L. u. ED. KNORR, *B.* **32**, 756). — Kp_{749}: 220° (i. D.). — Pikrolonat. Hellgelbe, kugelige Krystallaggregate aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 160° unter Zersetzung.

Jodmethylat (Trimethylglycerammoniumjodid) $C_6H_{16}O_2NJ = CH_3J.(CH_3)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. Glänzende, radial angeordnete Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133—134° (L. u. ED. KNORR, *B.* **32**, 756).

γ-Aethylamino-αβ-Propylenglykol $C_5H_{13}O_2N = C_2H_5.NH.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Bei der Einwirkung von C_2H_5J auf das γ-Amino-αβ-Propylenglykol (CHIARI, *M.* **19**,

579). Aus Glycid (S. 117) und gekühlter Aethylaminlösung (S. 600) (L. u. Ed. Knorr, *B.* **32**, 757). — Farblose, dickliche Flüssigkeit. Kp_{18}: 141—142° (Ch.). Kp_{750}: 244—247° (Kn.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — Pikrolonat. Hellgelbe Krystallmasse aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 237°.

Essigsäureester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5.NH.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O)$. *B.* Beim Eintragen des Aethylaminopropylenglykols in die 3-fache Menge Essigsäureanhydrid (Chiari, *M.* **19**, 581). — Farblose, geruchlose Flüssigkeit. Kp_{16}: 189—190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol.

*** γ-Diäthylamino-αβ-Propylenglykol (Diäthylpropylglykolin)** $C_7H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (*S. 1177*). *B.* Aus Diäthylamin (S. 602) und feuchtem Glycid (S. 117) (L. u. Ed. Knorr, *B.* **32**, 757). — Pikrolonat. Glänzende, tief orangegelbe, concentrisch angeordnete Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116—118°.

Diepihydrinamid $C_6H_{14}O_2N_2 = O<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_2.NH_2)\\CH(CH_2.NH_2).CH_2\end{matrix}>O(?)$. *B.* Man erhitzt Diepichlorhydrin (S. 115) mit conc. Ammoniak einige Stunden auf 115—120° (Stöhr, *J. pr.* [2] **55**, 248). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Kp: 255—256° (nicht ganz unzersetzt). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig in Aether. Zieht CO_2 an. — $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol. — $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl + 4HgCl_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Glänzende, hellgelbe, monokline (Fock, *J. pr.* [2] **55**, 90) Prismen. Krystallisirt aus conc. Lösungen mit $1H_2O$ in Täfelchen. — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Dünne Blättchen. Schmelzp.: 260—261° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Dibenzoylderivat s. *Spl. zu Bd. II, S. 1176.*

2) ***Derivate des Trimethylenglykols*** $HO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$.

β-Amino-αγ-Propylenglykol, 2-Amino-Propandiol(1,3) $C_3H_9O_2N = (OH.CH_2)_2.CH.NH_2$. *B.* Neben etwas Isopropylamin und NH_3, bei der Reduction von Dioxyacetonoxim (S. 101) mit Natriumamalgam und Aluminiumsulfat (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 1665, 2061). Aeusserst hygroskopisch. — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, Pikrat, Pt- und Au-Salz auch in Alkohol. — $C_3H_9O_2N.HCl$. Nadeln oder spitze Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 95—97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_3H_9O_2N)_2.H_2SO_4$. Derbe Blättchen aus absolutem Alkohol. — Oxalat $(C_3H_9O_2N)_2.C_2H_2O_4$. Schillernde Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 200° unter Zersetzung.

β-Methylamino-αγ-Propandiol? $C_4H_{11}O_2N = CH_2(OH).CH[NH(CH_3)].CH_2.OH$? *B.* Entsteht, neben viel γ-Methylamino-αβ-Propylenglykol, durch Eintropfen von Glycid (S. 117) in gekühlte Methylaminlösung (S. 596) (L. u. Ed. Knorr, *B.* **32**, 755). — Pikrolonat $C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8O_5N_4$. Schmelzp.: 145°.

3. Derivat des 2-Methyl-Propandiols(1,3) $C_4H_{10}O_2 = (HO.CH_2)_2CH.CH_3$.

Tertiäres Isobutylglykolamin, 2-Methyl-2-Amino-Propandiol(1,3) $C_4H_{11}O_2N = (HO.CH_2)_2C(CH_3).NH_2$. *B.* Bei der Reduction von 2-Nitro-2-Methylpropandiol(1,3) (S. 90) mit Sn + HCl (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 2067). — Krystallinische, äusserst hygroskopische Masse, die nicht ganz wasserfrei erhalten werden konnte. Schmelzp.: 60—95°. $Kp_{16,5}$: 154°. Löst $Cu(OH)_2$ und Ag_2O (aus letzterer Lösung scheidet sich bald Ag ab), sowie in geringer Menge AgCl. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt. — $C_4H_{11}O_2N.HCl$. Prismatische Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr hygroskopisch. — $(C_4H_{11}O_2N)_2.H_2SO_4$. Lange, scharf zugespitzte Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 225°. Fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Sehr hygroskopisch. — Oxalat $(C_4H_{11}O_2N)_2.C_2H_2O_4$. Flache, rhombische Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 215°. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Nicht hygroskopisch.

C. Aminoderivate der Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

Tertiäres Isobutylglycerylamin, 2-Methylol-2-Amino-Propandiol(1,3) $C_4H_{11}O_3N = (HO.CH_2)_3C.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von Nitroisobutylglycerin (S. 99) mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder mit Sn + HCl (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 1665, 2062). — Sehr lange, derbe Spiesse bezw. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167—168°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, schwer in Aceton [unter Zersetzung(?)], sehr wenig in Aether. Auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. Löst $Pb(OH)_2$, Ag_2O und $Cu(OH)_2$, jedoch nicht $Al(OH)_3$. Reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. — $C_4H_{11}O_3N.HCl$.

Stark lichtbrechende, sechsseitige Blättchen oder dicke Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: ca. 149°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $C_4H_{11}O_3N.HJ + \frac{1}{2}C_2H_5.OH$. Stark lichtbrechende, oktaëderartige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 105°; der alkoholfreien Substanz 188—189°. — $(C_4H_{11}O_3N)_2.H_2SO_4$. Sechsseitige Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 167°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in absolutem Alkohol. — Oxalat $(C_4H_{11}O_3N)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 188°.

Chlorhydrat des Triacetylderivats $C_{10}H_{18}O_6NCl = (CH_3.CO.O.CH_2)_3C.NH_2.HCl$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem tertiären Isobutylglycerylamin mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf dem Wasserbade, neben der leichter löslichen Tetraacetylverbindung (s. u.) (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2065). — Nadeln oder rhombische Prismen aus Benzol-Aether oder Alkohol-Aether. Schmelzp.: 132—133°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Essigester und Aceton, schwer in Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroïn. Liefert bei der Einwirkung von $NaNO_2$ ein in Wasser schwer lösliches Oel, welches bei der Destillation im Vacuum in Diacetylisobutylglycerinanhydrid übergeht.

Tetraacetylderivat $C_{12}H_{19}O_7N = (CH_3.CO.O.CH_2)_3C.NH.COCH_3$. *B.* Siehe die Triacetylverbindung (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2066). — Derbe, breite Nadeln aus Wasser bezw. sehr feine Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 114—115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Anhang. Hydroxylaminderivate der Alkohole.

Tertiäres Isobutylglykol-β-Hydroxylamin, 2-Methyl-2-Hydroxylamino-Propandiol(1,3) $C_4H_{11}O_3N = (HO.H_2C)_2C.(CH_3).NH.OH$. *B.* Aus 2-Nitro-2-Methylpropandiol(1,3) (S. 90) durch Reduction mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2058). — Flache, an den Enden zugeschärfte Prismen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 122—123° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Schmeckt süss. Reagirt alkalisch. Wird von HgO zu Acetylcarbinoloxim $OH.CH_2.C(:N.OH)CH_3$ oxydirt. — Oxalat $(C_4H_{13}O_3N)_2.C_2H_2O_4$. Derbe, quadratische Säulen aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.: 95—96°. Zersetzt sich oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Aether und Benzol. Sehr hygroskopisch. — Pikrat $C_4H_{11}O_3N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol + Ligroïn. Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Tertiäres Isobutylglyceryl-β-Hydroxylamin, 2-Methylol-2-Hydroxylamino-Propandiol(1,3) $C_4H_{11}O_4N = (OH.CH_2)_3C.NH(OH)$. *B.* Bei der Reduction von tertiärem Nitroisobutylglycerin (S. 99) mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1658). — Spitze Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether. Schmeckt süsslich. Reagirt alkalisch. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Wird in alkoholischer Lösung von Benzolsulfochlorid grünblau, in wässeriger von $FeCl_3$ erst braun, dann vorübergehend blau gefärbt. Giebt bei Oxydation mit HgO das Oxim des Dioxyacetons $(OH.CH_2)_2C:N.OH$, neben Formaldehyd. — Oxalat $(C_4H_{11}O_4N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 141° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aethyl- und Methyl-Alkohol. — Pikrat $C_4H_{11}O_4N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 113—114°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Essigester, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Triacetat $C_{10}H_{17}O_7N = (CH_3.CO.O.CH_2)_3C.NH.OH$. *B.* Durch Reduction des tertiären Triacetylnitroisobutylglycerins mit Aluminiumamalgam und Wasser (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 222). — Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Nitrosotriacetylisobutylglycerin. — Oxalat $C_{10}H_{17}O_7N.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln aus Essigester. Schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 95°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Essigester.

Tertiäres Nitrosoisobutylglyceryl-β-Hydroxylamin $C_4H_{10}O_5N_2 = (CH_2.OH)_3C.N(NO).OH$. *B.* Aus tertiärem Isobutylglyceryl-β-Hydroxylamin, $NaNO_2$ und Salzsäure unter guter Kühlung (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1660). — Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methyl- und warmem Aethyl-Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Aether. Starke Säure. Reducirt FEHLING'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction. — $(C_4H_9O_5N_2)_2.Pb$. Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei etwa 195°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Tertiärer Nitrosoisobutylglyceryl-β-Hydroxylaminmethyläther $C_5H_{12}O_5N_2$ = $(OH.CH_2)_3C.N(NO)(OCH_3)$. *B.* Man neutralisirt die wässerige Lösung der Nitrosoverbindung mit K_2CO_3, fügt $AgNO_3$ und CH_3J hinzu und schüttelt (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 1661). — Säulen oder zugespitzte Stäbchen aus Alkohol. Schmelzp.: 158—160°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Aether.

XXXVIII. *Aminosäuren (*S. 1177—1216*).

A. *Aminosulfonsäuren (*S. 1177—1182*).

Alkylirte Sulfamide siehe bei den entsprechenden Aminen, z. B. Dimethylsulfamid $SO_2(NH.CH_3)_2$ bei Methylamin $NH_2.CH_3$.

1. *Derivate der Sulfaminsäure $NH_2.SO_2.OH$ (*S. 1177—1178*).

Dipropylsulfaminsäure $C_6H_{15}O_3NS = (C_3H_7)_2N.SO_3H$. *B.* Aus $\beta\beta$-Dipropylhydroxylamin (S. 616) und 33%iger $NaHSO_3$-Lösung (Mamlock, Wolffenstein, *B.* **33**, 160). — Krystallmasse aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 135°.

1a. Aminomethandisulfonsäure $CH_5O_6NS_2 = NH_2.CH(SO_3H)_2$.

B. Das saure Kaliumsalz entsteht beim Auflösen von 100 g Cyankalium (von 99%) in der mit SO_2 gesättigten Lösung von 150 g KOH in 600 g Wasser (v. Pechmann, Manck, *B.* **28**, 2376; D.R.P. 79 885; *B.* **28** Ref., 522). Man erwärmt unter jeweiligem vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure 1½—2 Stunden lang auf 100° und fällt dann das Salz durch conc. Salzsäure. — Das Kaliumsalz liefert mit salpetriger Säure diazomethandisulfonsaures Kalium (Spl. zu Bd. I, S. 1491). — $K.CH_4O_6NS_2$. Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in HCN, $HKSO_3$ und SO_2. — $K_2.CH_3O_6NS_2 + H_2O$. Rhomboëder oder feine Nadeln (aus heissem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. *Taurin, 1-Aminoäthansulfonsäure(2) $C_2H_7O_3NS = NH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$ (*S. 1178—1181*).

*Anhydrotaurin, Aethansulfonimid $C_2H_5O_2NS$ = $\underline{NH.CH_2.CH_2.SO_2}$ (S. *1180*). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf 1,2-Aethandisulfonchlorid (S. 137) (Kohler, *Am.* **19**, 744). — Kleine, farblose Nadeln. Schmelzp.: 88°. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Aether.

*Taurocholsäure $C_{26}H_{45}O_7NS$ (*S. 1180*). Darstellung nach Richter, *J. Th.* **1895**, 320.

3. *Sulfonderivate der Aminopropane (*S. 1181—1182*).

1) *β-**Methyltaurin, 1-Aminopropansulfonsäure(2)** $C_3H_9O_3NS = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.NH_2$ (*S. 1181*). *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade, bis zur Lösung, von 1,5 g $\mu\beta$-Dimethylthiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 49), gelöst in HCl-haltigem Wasser, mit 150 ccm Bromwasser (Gabriel, Hirsch, *B.* **29**, 2611). Beim Eindampfen einer mit SO_2 übersättigten 1-Aminopropenlösung (S. 617) (Gabriel, Hirsch, *B.* **29**, 2750).

2) ***1-Aminopropansulfonsäure(3)*** $C_3H_9O_3NS = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Entsteht neben Benzaminopropansulfonsäure(3) beim Versetzen einer salzsauren Lösung von μ-Phenylpenthiazolin (Hptw. Bd. II, S. 1293) mit Bromwasser (Pinkus, *B.* **26**, 1079). Man verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol, hierbei bleibt Aminopropansulfonsäure ungelöst. — Feine Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: oberhalb 280°.

1-Methylaminopropansulfonsäure(3) $C_4H_{11}O_3NS = NH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von μ-Phenylpenthiazolin-Jodmethylat (Pinkus, *B* **26**, 1080). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 210—212°.

3a. 1-Aminobutansulfonsäure(2), β-Aethyltaurin $C_4H_{11}O_3NS = C_2H_5.CH(SO_3H).CH_2.NH_2$.

B. Beim Eintragen von Bromwasser in die Lösung von $\mu\beta$-Mercaptoäthylthiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 49) in heissem Wasser (Bookman, *B.* **28**, 3117). — Krystalle. Zersetzt sich bei 285°. Unlöslich in Alkohol.

5. 2-Amino-2-Methylpentansulfonsäure(4), Aminohexansulfonsäure $C_6H_{15}O_3NS$ $= (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH(CH_3).SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die heisse, wässerige Suspension von μ-Mercapto-α,α,γ-Trimethylpenthiazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 51) (KAHAN, *B.* **30**, 1322). — Kryställchen aus Alkohol + Aether. Schmilzt noch nicht bei 310°, färbt sich jedoch schon vorher dunkel.

B. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 1182—1205*).

Methoden zur Isolirung der Aminosäuren (bezw. ihrer Amide) aus Pflanzensäften und zu ihrer quantitativen Bestimmung: E. SCHULZE, *H.* **24**, 24.

2. *Aminoessigsäure, Glykokoll $C_2H_5O_2N = NH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1183—1194*). *V.* Im Zuckerrohr (SHOREY, *C.* **1898 I**, 61; *Am. Soc.* **20**, 133). Ueber Glykokoll als intermediäres Stoffwechselproduct vgl.: WIENER, *A. Pth.* **40**, 313. — *B.* Aus dem Einwirkungsproduct von Chloressigester auf Hexamethylenamin (S. 642) durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (BOURCET, *Bl.* [3] **19**, 1005). Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1462) mit verdünnter Salzsäure (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 60). Bei 4-stdg. Erhitzen auf 150° von 3 g Thiouramil (Spl. zu Bd. I, S. 1376) mit 60 g Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 163). Bei der Zersetzung des Fibrinogens, des Fibrins, des Serumglobulins, Hämoglobins und der Heteroalbumose durch Erhitzen mit Schwefelsäure (SPIRO, *H.* **28**, 187). — *Darst.*: $CH_2(OH).CN$ (von 30—40%), dargestellt aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure, wird mit dem 5fachen Vol. Ammoniak (von 30%) versetzt und nach 12-stdg. Stehen, in der Kälte, durch Barytwasser verseift (ESCHWEILER, *A.* **278**, 237).

Glykokoll reagirt sauer gegen Poirrier-Blau, neutral gegen Phenolphtaleïn und Helianthin (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37). Durch Eintragen bei —10° in NOCl und Stehenlassen entsteht Chloressigsäure (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **67**, 491). Glykokoll giebt, mit Oxalester und Alkali geschüttelt, Oxamiddiessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1369) (KERP, UNGER, *B.* **30**, 579).

*Quecksilberglykokoll $C_2H_4O_2N.hg = hgNH_2.CH_2$ (*S. 1184, Z. 10 v. o.*). Reagirt
$O \quad CO$
in wässeriger Lösung deutlich alkalisch. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, *B.* **32**, 1360. — $(C_2H_4O_2N)_2Ni + 2H_2O$. Krystalle. 100 Thle. wässeriger Lösung von gewöhnlicher Temperatur enthalten 3,35 g wasserfreies Salz. Leicht löslich in heissem Wasser (ORLOW, *C.* **1897 II**, 193).

*Aethylester $C_4H_9O_2N = NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1185*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 2 g Methylenaminoacetonitril $CH_2:N.CH_2.CN$ mit 50 ccm alkoholischer Salzsäure (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 60). — *Darst.* Man lässt eine Lösung von 10 Kilo Monochloressigsäure in 5 L. Wasser unter starkem Schütteln in 120 L. 24%iges Ammoniak (D^{15}: 0,913) einfliessen, verdampft die Lösung nach 24-stdg. Stehen, giebt 20 L. conc. Salzsäure (D: 1,19) hinzu, dampft ein bis zur eintretenden Gelbfärbung und rührt während des Abkühlens fortwährend. Die abgeschiedenen weissen Körnchen werden 12 Stunden bei 115° getrocknet, heiss gepulvert und nochmals bei 115° getrocknet. Das so erhaltene Gemisch von Glykokollchlorhydrat und NH_4Cl esterificirt man durch einen starken Strom trocknen HCl-Gases mit 40 L. absolutem Alkohol, filtrirt noch heiss und lässt das Glykokollesterchlorhydrat (Ausbeute: 11 Kilo) krystallisiren (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 70; vgl. auch HANTZSCH, METCALF, *B.* **29**, 1684). Man löst 95 g Monochloressigsäure in 100 g Wasser und der zur Sättigung nöthigen Menge K_2CO_3, versetzt mit $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. Hexamethylenamin, verdampft im Vacuum, löst den Verdampfungsrückstand in 600 g 95%igem Alkohol und leitet Salzsäure ein (AUGER, *Bl.* [3] **21**, 5).

Nitraminessigsäure $C_2H_4O_4N_2 = CO_2H.CH_2.N_2HO_2$. *B.* Das Ammoniumsalz des Aethylesters entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung von Nitrourethanessigester (dargestellt durch Eintragen, unter Kühlung, von 1 Thl. Urethanessigester in 5 Thle. höchst conc. Salpetersäure) in absolutem Aether (HANTZSCH, METCALF, *B.* **29**, 1683). Man verseift den Ester durch methylalkoholische Kalilauge, unter Kühlung. — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 103—104° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Zerfällt bei 125° in CO_2, N_2O, Holzgeist u. s. w. Natron und Baryt spalten CO_2 und N_2 ab. — $Cu.C_2H_2O_4N_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_2H_2O_4N_2$. Krystallinisch. Verpufft beim Erhitzen.

Aethylester, Nitraminessigester $C_4H_8O_4N_2 = CO_2(C_2H_5).CH_2.N_2HO_2$. Im Kältegemisch erstarrendes Oel. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 24—25° (HANTZSCH, METCALF). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. — $NH_4.C_4H_7O_4N_2$. Sehr hygroskopisch. Schmelzp.: ca. 60° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol. Verliert leicht Ammoniak.

***Methylglycin, Sarkosin** $C_3H_7O_2N = CH_3.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1185—1186*). *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Thl. Kaffeïn und 5 Thln. $Ba(OH)_2$ einige Tage lang mit überhitzten Wasserdämpfen (PAULMANN, Privatmitth.). — Ziemlich beständig gegen kalte, alkalische Hypochloritlösung (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 907). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entstehen CO_2, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak (PAULMANN, Privatmitth.). Sarkosin addirt in wässeriger Lösung bei 80—90° Aethylenoxyd zu Oxäthylmethylaminoessigsäure $HO.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ (E. u. L. KNORR, *A.* **307**, 201). — $Zn(C_3H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Tafeln und Nadeln, erhalten durch Kochen von Sarkosin mit ZnO und Wasser (PAULMANN). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ni(C_3H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — *$C_3H_7O_2N.HCl$. Schmelzp.: 168—170° (P.). — $C_3H_7O_2N.HBr$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186—187° (P.). — $C_3H_7O_2N.HJ$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 152° (P.).

***Nitrososarkosin** $C_3H_6O_3N_2 = CH_3.N(NO).CH_2.CO_2H$ (*S. 1186*). *B.* Zur Reinigung stellt man das Calciumsalz dar (PAULMANN, Privatmitth.). — Unbeständig. Beim Kochen des Calciumsalzes mit Kalilauge oder Salzsäure wird Sarkosin zurückgebildet. — $Ni(C_3H_5O_3N_2)_2$. Hellgrüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Prismen (P.). — $Ag.\bar{A}$. Seideglänzende Nadeln.

Nitrosarkosin $C_3H_6O_4N_2$. *B.* Beim Uebergiessen von 10 g salzsaurem Sarkosin mit einem Gemisch aus 2,5 g rauchender Schwefelsäure, 2,5 g rauchender Salpetersäure und 5 g Vitriolöl (PAULMANN, Privatmitth.). Man giesst in 1 L. Wasser, neutralisirt mit $BaCO_3$, bis alle Schwefelsäure ausgefällt ist und dampft ein. — Krystallpulver. Schmelzpunkt: 164—168°. — $Ag.C_3H_5O_4N_2$. Gelber Niederschlag.

Dimethylaminoessigsäure $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 1 Mol.-Gew. wässeriger Dimethylaminlösung (von 33%) und 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril (ESCHWEILER, *A.* **279**, 44). — Hygroskopische Krystallmasse. — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Tiefblaue, rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, reichlich in Alkohol.

***Trimethylglycin, Betaïn** $C_5H_{11}O_2N + H_2O = HO.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$ (*S. 1186—1187*). *V.* In der Wurzel von Althaea officinalis (neben Asparagin) (ORLOW, *C.* **1898** I, 37). In den Samen von Lathyrus sativa und Lathyrus cicera (JAHNS, *Ar.* **235**, 156). Im Wurmsamen (von Artemisia cina) (JAHNS, *B.* **26**, 1493). — *B.* Beim Erhitzen von Sarkosin mit CH_3J und Holzgeist auf 160° (PAULMANN, Privatmitth.). — Elektrisches Leitvermögen: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] **6** II, 209. Affinitätsconstante: C., R., *R. A. L.* [5] **6** II, 222. — *$C_5H_{11}O_2N.HCl$. Monokline Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 227—228° (unter Zersetzung) (J.). Unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol (Trennung von salzsaurem Cholin) (SCHULZE, FRANKFURT, *B.* **26**, 2152). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 323. — *$(C_5H_{11}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hält $3H_2O$ (J.). Krystallisirt auch wasserfrei und mit $1H_2O$ (PAULMANN). — *$C_5H_{11}O_2N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 230—235° (rasch erhitzt, unter Zersetzung) (E. FISCHER, *B.* **27**, 167).

Methylester-Chlorid $Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3.AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 98° (PAULMANN, Privatmitth.).

***Triäthylglycin, Aethylbetaïn** $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_3N.CH_2$ / $O.CO$ (*S. 1187*). *B.* Beim Schütteln der (gut gekühlten) wässerigen Lösung von Triäthylacetaldehydammoniumchlorid mit Silberoxyd (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1508). — Nadeln aus Alkohol + Aether, die an der Luft sofort zerfliessen. — $(C_8H_{18}O_2NCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe, dicke Nadeln, die bei 110—112° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder fest werden und dann zum zweiten Mal bei 205—206° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — *$C_8H_{18}O_2NCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 211—212°. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, fast unlöslich in Aether.

S. 1187, Z. 1 v. u. statt: „$C_{10}H_{22}NCl$“ lies: „$C_{10}H_{22}O_2NCl$“.

Oxäthylmethylaminoessigsäure, Oxäthylsarkosin $C_5H_{11}O_3N = HO.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Sarkosin und Aethylenoxyd in wässeriger Lösung bei 80° bis 90° (E. u. L. KNORR, *A.* **307**, 201). — Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Zerfliesst sofort an feuchter Luft; reagirt neutral. — $(C_5H_{10}O_3N)_2Cu$. Ultraminblaue, tafelförmige Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid, 1-Methyl-3-Morpholon $C_5H_9O_2N = CH_3.N{<}^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}{>}O$. *B.* Aus Oxäthylsarkosin durch Destillation (E. u. L. KNORR). — Leicht bewegliches Oel von stark alkalischer Reaction und schwachem, pyridinähnlichem Geruch. Kp_{755}: 233°. Wird durch Wasser langsam, durch Säuren oder Alkalien schnell zur Oxysäure aufgespalten. — $C_5H_9O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle. — Pikrat. Schmelzp.: 190—192°.

1-Methyl-3-Morpholonmethylhydroxyd $C_6H_{13}O_3N = C_4H_6O_2N(CH_3)_2.OH$. *B.* Das Jodid $C_6H_{12}O_2NJ$ entsteht aus Methylmorpholon und CH_3J in Aether (E. u. L. KNORR). — Weisse Krystalle. Zersetzt sich gegen 228°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_6H_{12}O_2NAuCl_4$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 205—207°.

Dipropylaminoessigsäure $C_8H_{17}O_2N = N(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 234). — $C_8H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Cu.(C_8H_{16}O_2N)_2 + H_2O$. Tafeln.

Propylbetaïn, Tripropylglycin $C_{11}H_{23}O_2N = (C_3H_7)_3N{<}^{CH_2}_{O}{>}CO$. *B.* Bei der Oxydation von Tripropylacetaldehydammoniumhydroxyd mit Silberoxyd (STÖRMER, PRALL, *B.* **30**, 1512). — Das Aethylester-Chlorid $Cl.N(C_3H_7)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Tripropylamin (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 236). Aeusserst hygroskopisch. — $C_{11}H_{24}O_2NCl$. Feine Nadeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_{24}O_2NCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe, hexagonale Krystalle, die bei 90—95° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder fest werden und zum zweiten Mal oberhalb 150° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{11}H_{24}O_2NCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Aether. — Pikrat $C_{11}H_{24}O_2N.C_6H_2O_7N_3$. Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 237).

Aethylester-Chlorid $C_{13}H_{28}O_2NCl = Cl.N(C_3H_7)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$. — $(C_{13}H_{28}O_2NCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{13}H_{28}O_2NCl.AuCl_3$. Gelb. Sehr wenig löslich in Wasser.

***Acetylglycin, Acetursäure** $C_4H_7O_3N = CH_3.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1188*). *B.* Beim Erwärmen, unter Umschütteln, von 1 Mol.-Gew. reinem, gepulvertem, trockenem Glycin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. reinem Essigsäureanhydrid auf 100° (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 438).

***Aethylester** $C_6H_{11}O_3N = C_4H_6NO_3.C_2H_5$ (*S. 1188*). *B.* Beim Sättigen mit HCl-Gas, unter Kühlung, von in absolutem Alkohol suspendirtem Acetylglycin (RADENHAUSEN). — Schmeckt bitter. Mit Hydrazinhydrat entstehen Aceturhydrazid und Diacetury lhydrazin.

Methylacetursäure $C_5H_9O_3N = C_2H_3O.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 6-std. Kochen von 4 g Sarkosin (S. 656) mit 6 g Essigsäureanhydrid und 25 g Benzol (PAULMANN, Privatmitth.). — Krystalle. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Wird aus der conc. wässerigen Lösung durch Alkohol als blaugrünes Pulver gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

***Methylguanidinessigsäure, Kreatin** $C_4H_9O_2N_3 + H_2O = HN{:}C(NH_2).N(CH_3).CH_2.CO_2H + H_2O$ (*S. 1188*). *B.* Entsteht neben Kreatinin beim Schmelzen von Sarkosin (S. 656) mit kohlensaurem Guanidin (S. 637) (PAULMANN, Privatmitth.).

***Kreatinin** $C_4H_7ON_3 = HN{:}C{<}^{NH—CO}_{N(CH_3).CH_2}$ (*S. 1189*). *V.* Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 Stunden pro Kilogramm Körpergewicht: 0,014 g (PLATT, *C.* **1897** II, 75). Das Kreatinin des Muskels und Harns sind — entgegen JOHNSON — identisch (TOPPELIUS, POMMEREHNE, *C.* **1896** II, 349; WÖRNER, THELEN, *C.* **1898** II, 368; *H.* **27**, 1). — Beim langsamen Verdunsten kalt gesättigter Lösung bilden sich neben wasserfreien Krystallen auch Prismen mit 2 Mol.-Gew. Krystallwasser (WÖRNER, THELEN). — *$C_4H_7ON_3.HCl$. Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung mit 1 Mol. Wasser (W., T., *C.* **1898** II, 368; *H.* **27**, 1). — *$(C_4H_7ON_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt wasserfrei bei raschem Erhitzen zwischen 220° und 225° (W., *H.* **27**, 5). — *$C_4H_7ON_3.HCl.AuCl_3$. Schmilzt, bei 120° getrocknet, bei 170—174° (W.). — Pikrat $C_4H_7ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Lange, hellgelbe, seideglänzende, sehr dünne Nadeln (JAFFÉ, *H.* **10**, 398). Schmelzp.: 212—213° (W.). Sehr wenig löslich in Wasser. — Kreatinin-Kaliumpikrat $C_4H_7ON_3.C_6H_3O_7N_3 + K.C_6H_2O_7N_3$. Wird aus menschlichem Harn (oder Hundeharn) durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung gefällt. Citronengelbe Nadeln oder dünne Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19—20° 0,1806 Thle. Salz.

100 ccm verdünnter Alkohol (1 Thl. Alkohol + 5 Thle. Wasser) lösen bei 15° 0,113 g Salz. Leicht löslich in heissem Wasser (J.).

Isokreatinin $C_4H_7ON_3$ (das Molekulargewicht ist kryoskopisch in wässeriger Lösung bestimmt). *V.* Im Dorschfleisch (mindestens 1 g im Kilogramm Fischfleisch). — *Darst.* Das Fischfleisch wird mir lauwarmem Wasser extrahirt, die wässerige Lösung zur Coagulirung von Eiweiss gekocht, dann filtrirt, bis zur beginnenden Salzaussscheidung eingeengt und mit dem gleichen Volumen starken Alkohols versetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlags (Leim und Salze) filtrirt man, dampft auf dem Wasserbade zum Syrup ein und entzieht letzterem das Isokreatinin durch Extrahiren mit Alkohol (THESEN, *H.* **24**, 4). — Aus heissem, conc. Alkohol mikroskopische, gelbe Nadeln, aus verdünntem Alkohol gelbe Blätter. Schmeckt bitter. Zersetzt sich bei 230—240°, ohne zu schmelzen. Löst sich in 4,4 Thln. Wasser von 12°, 82,8 Thln. siedendem Alkohol, 316 Thln. kaltem Alkohol. Fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Reagirt alkalisch. Giebt mit Pikrinsäure und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge starke Rothfärbung, mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge erst nach einer Weile und in nicht zu verdünnten Lösungen Rothfärbung. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Giebt bei Behandlung mit $KMnO_4$ viel Ammoniak, aber kein Methylguanidin. — $C_4H_7ON_3.HCl$. Federartige Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_4H_7ON_3.ZnCl_2$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $C_4H_7ON_3.CdCl_2$. Nadeln. — $(C_4H_7ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $(C_4H_7ON_3)_2.H_2SO_4$. Spitze Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Saures oxalsaures Isokreatinin $C_4H_7ON_3.C_2H_2O_4$. Spitze, feine Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — **Pikrat.** Leicht löslich.

***Nitrosokreatinin** $C_4H_6O_2N_4$ (*S. 1190*). *B.* Aus Kreatinin, durch Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronlauge und, wenn die Lösung gelb geworden ist, Ansäuern mit Essigsäure (KRAMM, *C.* **1898** I, 37). — Krystallinischer Niederschlag. Löslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure oder Kohlensäure fällbar.

Diacetylkreatin $C_8H_{13}O_4N_3 = NH:C(NH.C_2H_3O).N(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von Kreatin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, *A.* **284**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

***Diglykolamidsäure, Iminoessigsäure** $C_4H_7O_4N = NH(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 1191*). *B.* Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1462) mit Barytwasser (ESCHWEILER, *A.* **278**, 232). — Schmelzp.: ca. 225° (E.). Mol. Verbrennungswärme: 396,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 484).

Methyldiglykolamidsäure $C_5H_9O_4N = CH_3.N(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril entsteht neben dem Nitril $NH(CH_3).CH_2.CN$ aus 1 Mol.-Gew. wässeriger Methylaminlösung (von 33%) und 2 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1469) (in wässeriger Lösung von 40%) (ESCHWEILER, *A.* **279**, 39). Man extrahirt nach 15 Stunden mit Aether, verdampft den Aether und verseift den Rückstand mit Baryt. Man trennt die beiden Säuren durch Darstellung der Kupfersalze. — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 226—227° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. — $Cu.C_5H_7O_4N$. Hellblaue Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

***Triglykolamidsäure, Nitriloessigsäure** $C_6H_9O_6N = N(CH_2.CO_2H)_3$ (*S. 1192*). *B.* Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1462) mit Barytwasser (ESCHWEILER, *A.* **278**, 234). — Mol. Verbrennungswärme: 560 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 484). — $Hg_3(C_6H_6O_6N)_2$. Weisser Niederschlag. Löslich in warmem Wasser (KIESERITZKY, *Ph. Ch.* **28**, 390).

***Glykocholsäure** $C_{26}H_{43}O_6N$ (*S. 1192*). *Darst.*: RICHTER, *J. Th.* **1895**, 320; BULNHEIM, *H.* **25**, 298.

* **Säuren** $C_2H_6O_2N_2$ (*S. 1194*).

b) ****Hydrazinessigsäure, Glykolsäurehydrazid*** $NH_2.NH.CO.CH_2.OH$ (*S. 1194*). *B.* Entsteht neben Oxalhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) beim Eintröpfeln von 4,5 g Hydrazinhydrat in 5,35 g mit etwas Alkohol vermischten Oxalylglykolsäureester (S. 280) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 365). Aus Glykolsäureester und Hydrazinhydrat (C., SCHW.). — Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte in Glykolsäure (S. 220) und Hydrazin. Verbindet sich mit Ketonen, Aldehyden und Acetessigester. Zerfällt bei 170° in H_2O, Glykolhydrazidanhydrid (S. 674) und wenig Ammoniak. Das Hydrochlorid liefert mit $NaNO_2$ Glykolazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). — $C_2H_6O_2N_2.HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung von Glykolhydrazid (C., SCHW.; C., *J. pr.* [2] **52**, 225). Krystalle. Schmelzp.: 145—160°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_2H_6O_2N_2 + C_2H_5.ONa$. Zerfliesslich. Aeusserst unbeständig.

c) ***Hydrazinoessigsäure*** $NH_2.NH.CH_2.CO_2H$ s. S. 674.

3. *Aminopropionsäuren $C_3H_7O_2N$ (*S. 1194—1197*).

1) ***2-(α)-Aminopropionsäure, Alanin*** $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1194*). a) ***racem. Alanin*** (*S. 1194*). Schmelzp.: 195° (Holleman, Antusch, *R.* **13**, 297). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: H., A. In verdünnter, wässeriger Alaninlösung gedeihen Schimmelpilze nur schlecht; durch Aspergillus niger tritt langsam eine sehr unvollkommene Spaltung ein, bei welcher die d-Verbindung zerstört wird (E. Fischer, *B.* **32**, 2459). — $(C_3H_6O_2N)_2Ni + 4H_2O$. Blaue Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 108—110°. 100 Thle. wässeriger Lösung von gewöhnlicher Temperatur enthalten 0,76 Thl. wasserfreies Salz. Leicht löslich in heissem Wasser (Orlow, *C.* **1897** II, 193).

* **Lactimid**, Anhydrid der α-Aminopropionsäure (*S. 1194*) $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3.CH\lt{}^{NH.CO}_{CO.NH}\gt CH.CH_3$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch ermittelt. Schmelzpunkt: 271°. Schwer löslich in Eisessig, *unlöslich in absolutem Alkohol* (Richardson, Adams, *Am.* **20**, 129).

* α-Homobetaïn $C_6H_{15}O_3N = HO.N(CH_3)_3.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1195*). — * $(C_6H_{14}O_2NCl)_2.PtCl_4$. Monoklin: Höfinghoff, *J.* **1889**, 1969.

b) ***d-Alanin.*** *B.* Durch Verseifen von d-Benzoylalanin (Spl. zu Bd. II, S. 1191) mit Salzsäure (E. Fischer, *B.* **32**, 2459). — **Chlorhydrat.** $[\alpha]_D^{20}$: +9,55°.

c) ***l-Alanin.*** *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen seiner Benzoylverbindung, welche durch Spaltung der racemischen Verbindung (Hptw. Bd. II, S. 1191 u. Spl. dazu) mit Brucin entsteht, mit 20%/₀iger Salzsäure auf 100° (E. Fischer, *B.* **32**, 2456). — Stäbchen oder dünne Prismen aus Wasser + Alkohol. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 297° unter lebhafter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in heissem Wasser; löst beim Kochen gefälltes CuO mit blauer Farbe; dreht sehr schwach links. — **Chlorhydrat** $C_3H_7O_2N.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —9,68° in 9,3%/₀iger wässeriger Lösung.

3) ***3-(β)-Aminopropionsäure, β-Alanin*** $NH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1196*). {*B.* .... Erwärmen von Succinimid mit KBrO .... (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **10**, 5;} Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 508). Entsteht neben wenig β-Lactylharnstoff (Spl. zu Bd. I, S. 1311) aus Succinamid (Hptw. Bd. I, S. 1381) und viel überschüssigem KBrO oder beim Erwärmen mit 1 Mol-Gew. KBrO (Weidel, Roithner, *M.* **17**, 183). Bei 6-stdg. Erhitzen von 2 g β-Lactylharnstoff mit 30 g conc. Salzsäure auf 160° (W., R., *M.* **17**, 178). — Grosse, glasglänzende, trimetrische (Heberdey, *M.* **17**, 180) Tafeln. Schmelzp.: 206—207° (rasch erhitzt) (L., St.). Geht schon beim Auflösen in warmem Alkohol in den Aethylester über. Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 215° entsteht β-Lactylharnstoff. — $C_3H_7O_2N.HCl$. Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 122,5° (L., St., *Am.* **15**, 507). — $(C_3H_7O_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe Blättchen (aus HCl-haltigem Alkohol). — $(C_3H_7O_2N)_2.H_2SO_4$. Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung) (L., St.).

Methylester $C_4H_9O_2N = C_3H_6NO_2.CH_3$. — $C_4H_9O_2N.HCl$. Schuppen. Schmelzp.: 94—95° (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 509).

Aethylester $C_5H_{11}O_2N = C_3H_6NO_2.C_2H_5$. — $C_5H_{11}O_2N.HCl$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol + absolutem Aether). Schmelzp.: 65,5° (Lengfeld, Stieglitz); 69—70° (Weidel, Roithner). Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

* β-Homobetaïn $C_6H_{15}O_3N = HO.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1196*). — * **Platinsalz.** Monoklin: Höfinghoff, *J.* **1889**, 1969.

2,3-Diaminopropionsäure $C_3H_8O_2N_2 = CH_2(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Man lässt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. αβ-Dibrompropionsäure (S. 174) in 20 Mol.-Gew. Ammoniak (bei 0° gesättigt) im Rohr 24 Stunden lang stehen, erhitzt dann allmählich auf 60° und zuletzt 3 Stunden lang auf 100° (Klebs, *H.* **19**, 314). — Stark alkalisch reagirender Syrup, der unter 0° zu sehr hygroskopischen Krystallen erstarrt. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $Hg(C_3H_7O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Oktaëder. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 17° in 1,2 Thln. Wasser. — $Cu(C_3H_7O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Monokline, violettblaue Krystalle (aus Alkohol). 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 17° in 12,2 Thln. Wasser. — $C_3H_8O_2N_2.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Löst sich bei 20° in 11,57 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. — $(C_3H_8O_2N_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_3H_8O_2N_2.HBr$. Warzen oder Nadeln. Schmelzp.: 228° bis 230° (unter Zersetzung). Löst sich bei 20° in 125 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. — $C_3H_8O_2N_2.HNO_3$. Blätter. Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung. — $(C_3H_8O_2N_2)_2.H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Nädelchen. Schmelzp.: 226—228° (unter Zersetzung). 1 Thl. löst sich bei 18° in 26,82 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. — **Acetat** $C_3H_8O_2N_2.C_2H_4O_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 110—112°. — **Oxalat** $(C_3H_8O_2N_2)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nädelchen. Schmelzp.: 175—178° (unter Zersetzung). 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 17° in 139,7 Thln. Wasser. — **Pikrat** $C_3H_8O_2N_2.C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Glänzende, gelbe

Blättchen und Prismen. Zersetzt sich gegen 200° (KLEBS, *H.* **19**, 328). 1 Thl. löst sich bei 10° in 145 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol.

4. *Aminobuttersäuren $C_4H_9O_2N$ (*S. 1197—1198*).

2) ***3-(β)-Aminobuttersäure*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$ (*S. 1198*). *B.* Beim Erhitzen des aus Brenzweinsäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1385) und KBrO unter Kühlung dargestellten β-Methyl-β-Lactylharnstoffs $\begin{matrix} CH_3.CH.CO.NH \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH_2.NH.CO \end{matrix}$ mit conc. Salzsäure auf 100° (WEIDEL, ROITHNER, *M.* **17**, 185). — Nadeln. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $(C_4H_9O_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangerothe, monokline (?) (HEBERDEY, *M.* **17**, 187) Krystalle. Leicht löslich.

4) ***4-(γ)-Aminobuttersäure*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1198*).

*Anhydrid, Pyrrolidon $C_4H_7ON = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>NH$ (*S. 1198*). Au-Salz $(C_4H_7ON)_2.HAuCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 82° (GABRIEL, MAASS, *B.* **32**, 1271).

5) ****α-Aminoisobuttersäure, 2-Aminomethylpropansäure*** $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$ (*S. 1198*). *B.* Beim Erhitzen von 2 g Acetonylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1312) mit 40 ccm conc. Salzsäure auf 160° {(URECH, *A.* **164**, 268;} HEILPERN, *M.* **17**, 241). — Monoklin (HEBERDEY, *M.* **17**, 242). Sublimirt bei 280°, ohne zu schmelzen.

Jodgorgosäure (Jodaminobuttersäure ?) $C_4H_8O_2NJ$. *B.* Beim Erwärmen des Achsenskelettes von Gorgonia Cavollini mit Barytwasser auf 100° (DRECHSEL, *J. Th.* **1896**, 574). — Täfelchen (aus Wasser).

5. * Säuren $C_5H_{11}O_2N$ (*S. 1199—1201*).

1) ***2-(α)-Aminovaleriansäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1199*).

Trimethylaminovaleriansäurejodid $C_8H_{18}O_2NJ + 2H_2O = C_3H_7.CH[N(CH_3)_3J].CO_2H + 2H_2O$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus α-Aminovaleriansäure mit 3 Mol.-Gew. CH_3J und 3 Mol.-Gew. KOH (MENOZZI, PANTOLI, *G.* **23** II, 209). Man fällt die wässerige Lösung des Einwirkungsproductes durch eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure und zerlegt das gefällte Superjodid durch H_2S. — Monokline (RIVA, *G.* **23** II, 211) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 181—182°. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung $(C_8H_{18}O_2N)_2J$ (?) in Würfeln. Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene freie Trimethylaminovaleriansäure zerfällt bei 120° in Trimethylamin und Penten(2)-Säure(1) (S. 195). — $C_8H_{17}O_2NJ.K$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol. — $(C_8H_{18}O_2NCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 219°. — $C_8H_{18}O_2NCl.AuCl_3$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

*Aminovaleriansäure (aus Lupinen) (*S. 1199, Z. 28 v. u.*). *V.* In den etiolirten Keimpflanzen von Lupinus angustifolius L. (MERLIS, *L. V. St.* **48**, 434).

3) ***5-(δ)-Aminovaleriansäure*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1199*). *V.* Unter den Fäulnissproducten des Leimes (H. SALKOWSKI, *B.* **31**, 777). — *$C_5H_{11}O_2N.HAuCl_4 + H_2O$. Orangefarbene, monokline (BUSZ) Krystalle. — $C_5H_{11}O_2N.AuCl_3$. *B.* Aus der Aminovaleriansäure und $AuCl_3$, neben einem amorphen, bräunlichen Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft. Beim Behandeln des normalen Au-Salzes mit Wasser. Blassgelbe, zu sternförmigen Drusen vereinigte, doppelbrechende Krystalle. Zersetzt sich um 130° unter Abscheidung von Gold. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Lösen in Salzsäure in das normale Salz zurückverwandelt.

Dieselbe (?) Säure entsteht, neben einer isomeren Säure vom Schmelzp.: 176—178° und anderen Producten, bei der elektrolytischen Oxydation von Nitrosopiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 5) in schwefelsaurer Lösung (AHRENS, *B.* **31**, 2274). — Syrup. — *$(C_5H_{11}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser.

Sulfo-δ-Aminovaleriansäure $C_{10}H_{20}O_6N_2S = SO_2(NH.C_4H_8.CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen innerhalb 20 Stunden einer Lösung von 12 g $KMnO_4$ in eine erwärmte Lösung von 6 g Sulfopiperidid (Hptw. Bd. IV, S. 21) in 3 L. Wasser (TÖHL, FRAMM, *B.* **27**, 2014). — Blättchen. Schmelzpunkt: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Schwefelsäure und δ-Aminovaleriansäure. — $Ba.C_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Pulver. Schmelzp.: 246°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 198°. — $Cu.C_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Blaugrünes Pulver. Schmelzp.: 232°. Sehr wenig löslich.

Dimethylester $C_{12}H_{24}O_6N_2S = C_{10}H_{18}(CH_3)_2O_6N_2S$. Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 81—82° (Töhl, Framm).

Diäthylester $C_{14}H_{28}O_6N_2S = C_{10}H_{18}(C_2H_5)_2O_6N_2S$. Blätter. Schmelzp.: 69° (T., F).

Anhydrid, Sulfopiperidon $C_{10}H_{16}O_4N_2S = SO_2[N.(CH_2)_4.CO]_2$. *B.* Beim Kochen von Sulfo-δ-Aminovaleriansäure mit Essigsäureanhydrid (Töhl, Framm, *B.* **27**, 2016). — Stark lichtbrechende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 141°.

αδ-Diaminovaleriansäure $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_2(NH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ *ist höchstwahrscheinlich das „Ornithin" (s. Hptw. Bd. II, S. 2111 u. Spl. dazu); s. auch Arginin, Hptw. Bd. III, S. 779, bezw. Spl. dazu.*

6. *Aminocapronsäure $C_6H_{13}O_2N$ (*S. 1201—1204*).

1) ***2-(α)-Aminonormalcapronsäure, 2-Aminohexansäure(1)*** $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1201*). *Von den im Hauptwerk an dieser Stelle befindlichen Angaben beziehen sich nur diejenigen von Hüfner (S. 1201, Z. 8 u. 7 v. u., S. 1202, Z. 7 u. 8 v. o.) auf die 2-Aminohexansäure, alle anderen gehören zu dem natürlichen, bezw. durch Spaltung von Eiweisskörpern erhältlichen Leucin, dem die Structur der 2-Methyl-4-Aminopentansäure(5)* $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ *zuzuertheilen ist (vgl Gmelin, H.* **18**, *21). Vgl. sub Nr. 3.* *B.* Aus α-Bromcapronsäure und conc. Ammoniak bei 120° (Hüfner, *J. pr.* [2] **1**, 6). — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). 100 Thle. Wasser von 20° lösen 3,8 Thle.; 1 Thl. löst sich bei 12° in 48,8 Thln. Wasser. — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Tiefblaue Krystallkörner. Unlöslich in Wasser. — $C_6H_{13}O_2N.HNO_3$. Nadeln.

2-Dimethylamincapronsäure $C_8H_{17}O_2N + 2H_2O = C_4H_9.CH[N(CH_3)_2].CO_2H + 2H_2O$. *B.* Aus α-Bromcapronsäure (Hptw. Bd. I, S. 486) und 3 Mol.-Gew. Dimethylaminlösung bei 100° im Rohr (Duvillier, *Bl.* [3] **13**, 484). — Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 98 Thle. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 20° in 107 Thln. Wasser und in 2 Thln. Alkohol. — $(C_8H_{17}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 19,67 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_8H_{17}O_2N.HCl).AuCl_3$. Scheidet sich ölig aus und erstarrt dann zu Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 14° in 38 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3) ***2-Methyl-4-Aminopentansäure(5), Leucin*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1203*). a) ***l-Leucin, actives Leucin.*** *Hierzu gehören die im Hauptwerk auf S. 1201 sub* **6**, *1 befindlichen Angaben (vgl. oben sub Nr. 1).* *V.* In Lupinenkeimlingen (Schulze, *H.* **24**, 106). Leucin wurde in beträchtlicher Quantität in den Kotyledonen etiolirter 6—8-tägiger Keimpflanzen der gelben Lupine, nicht aber in 2—2½-wöchentlichen Keimpflanzen der gleichen Species gefunden (Schulze, *Ch. Z.* **21**, 625). Im Zuckerrohr neben Glykokoll (Shorey, *Am. Soc.* **20**, 133). In der Hefe (Gmelin, *H.* **18**, 23). — *B.* Beim Kochen von Albuminaten mit Schwefelsäure (G., *H.* **18**, 23). Aus Fibrin durch Streptococcen (Emmerling, *B.* **30**, 1863). Aus Caseïnnatrium (Nutrose) durch Trypsinverdauung (Röhmann, *B.* **30**, 1978). — *Darst.* Man lässt 500 g Nutrose (Caseïnnatrium) mit 25 g Na_2CO_3 und 5 L. Wasser, welche das Chloroformwasser-Extract von etwa 1500 g Pankreas enthalten, unter Zusatz von 50 ccm 10%iger, alkoholischer Thymollösung etwa 8 Tage bei 35° stehen und filtrirt dann vom ausgeschiedenen Tyrosin ab; aus dem genau mit Salzsäure neutralisirten Filtrat gewinnt man durch Einengen Roh-Leucin, welches durch Verwandlung in salzsauren Leucinäthylester gereinigt wird (R.). — Verhalten im Thierkörper: Cohn, *H.* **28**, 211.

Ein actives Leucin entsteht bei der Pankreasverdauung des Blutfibrins (Cohn, *B.* **27**, 2727). Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 275—276° (unter Zersetzung, im zugeschmolzenen Röhrchen). Löslich bei 15° in etwa 30 Thln. Wasser. Die wässerige Lösung ist schwach linksdrehend, die salzsaure Lösung rechtsdrehend. — $Cu.\bar{A}_2$. Blassgelbe Krusten.

Actives Leucinäthylester-Chlorhydrat $C_8H_{18}O_2NCl$. *B.* Aus Leucinchlorhydrat durch Kochen mit 3—4% Salzsäure enthaltendem Alkohol (Röhmann, *B.* **30**, 1980). — Prismen aus Essigester-Ligroïn. Schmelzp.: 134°. $[\alpha]_D$: +18,4° in 5%iger, alkoholischer Lösung. Wird durch Erhitzen auf 200° in die inactive Verbindung verwandelt

b) ***d-Leucin.*** *Vgl darüber Hptw. S. 1202, Z. 18—22 v. o.*

c) ***Inactives Leucin*** *s. auch Hptw. S. 1203, Z. 13 v. u.*

Inactives Leucinäthylester-Chlorhydrat. *B.* Aus der activen Verbindung (s. o.) durch Erhitzen auf 200° oder synthetisch aus käuflichem Valeraldehyd (Röhmann, *B.* **30**, 1981). — Schmelzp.: 112°.

***Leucinimid** $C_6H_{11}ON$ (*S. 1204*). *B.* Beim Kochen von pflanzlichen Eiweisskörpern mit Salzsäure (Ritthausen, *B.* **29**, 2109; vgl. Cohn, *B.* **29**, 1785). — Nadeln

(aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: oberhalb 250°. Löslich in Vitriolöl, leicht in verdünntem Alkohol.

6) **ε-*Aminocapronsäure, 6-Aminohexansäure(1)*** $NH_2.C_5H_{10}.CO_2H$. *B.* Durch Kochen des aus δ-Brombutylphtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1804) und Natriummalonester entstehenden Phtalimidobutylmalonesters $C_6H_4(CO)_2N.(CH_2)_4.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (GABRIEL, MAASS, *B.* **32**, 1269). — Blättchen aus Methylalkohol + Aether, die von 190° sintern und bei 202—203° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methyl-, unlöslich in Aethyl-Alkohol. — Bromhydrat $C_6H_{13}O_2N.HBr$. Krystallmehl aus Alkohol + Aether, das bei 90° sintert und bei 105° schmilzt.

Anhydrid $C_6H_{11}ON = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO\\CH_2.CH_2.NH\end{matrix}$. *B.* Durch Destilliren von ε-Aminocapronsäure im Vacuum (GABRIEL, MAASS, *B.* **32**, 1271). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 65—69°. Wirkt als Nervengift. — $(C_6H_{11}ON)_2HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln oder derbe Prismen aus wenig Wasser. Schmelzp.: 75—76°.

7) **γ-*Amino-$\alpha\alpha$-Dimethylbuttersäure, 2,2-Dimethyl-4-Aminobutansäure(1)*** $NH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. Die freie Säure ist nicht beständig und geht sofort in $\beta\beta$-Dimethylpyrrolidon über (s. u.) (BLAISE, *C. r.* **128**, 678; *Bl.* [3] **21**, 545).

Aethylester $C_8H_{17}O_2N = C_6H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei Einwirkung von 100 g Natrium auf die Lösung von 15 g β-Cyan-$\alpha\alpha$ Dimethylpropionsäureester (S. 679) in 1 kg Alkohol und Fällen mit Salzsäure (BLAISE). Das Bromhydrat entsteht durch 1/2-stdg. Einwirkung bei 70° von Kaliumhyprobromit auf $\alpha\alpha$-Dimethylglutaramidsäure (Spl. zu Bd. I, S 1387) und nachheriges Esterificiren mit Salzsäure und absolutem Alkohol (BL., *Bl.* [3] **21**, 630). — Chlorhydrat. Feine Nadeln. Schmelzp.: 112°. — Bromhydrat. Schmelzp.: 141°. — Sulfat. Schmelzp.: 145°.

$\beta\beta$-Dimethylpyrrolidon $C_6H_{11}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{---}CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NH$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des γ-Amino-$\alpha\alpha$-Dimethylbuttersäureäthylesters (s. o.) durch Baryt (BLAISE, *C. r.* **128**, 678; *Bl.* [3] **21**, 546). — Blättchen. Schmelzp.: 65—67°.

8) ***Säure*** $C_6H_{13}O_2N = NH_2.C_5H_{10}.CO_2H$. *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von Nitroso-α Pipecolin (Spl. zu Bd. IV, S. 27) neben anderen Producten (WIDERA, *B.* **31**, 2277). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. — Chlorhydrat. Luftbeständige Schuppen. Schmelzp.: 196°. — Pt-Salz. Nadeln. Schmelzp.: 204°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Diaminocapronsäure $NH_2.CH_2.[CH_2]_3.CH(NH_2).CO_2H$ *s. Lysin, Bd. III, S. 893 u. Spl. dazu.*

8. * Säuren $C_8H_{17}O_2N$ (*S. 1204—1205*).

3) ***8-Aminooktansäure*** $NH_2.CH_2.(CH_2)_6.CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei 8-stdg. Erhitzen des Oxims der Ketooxystearinsäure (S. 315) mit rauchender Salzsäure auf 190° (GOLDSOBEL, *B.* **27**, 3128). Entsteht neben anderen Verbindungen bei 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° aus dem Product, welches beim Stehen des Oxims der 9-Ketostearinsäure (S. 252) mit conc. Schwefelsäure gebildet wird (BEHREND, *B.* **29**, 808). — Schmelzp.: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. — $Ag.C_8H_{16}O_2N$ (bei 100°). — $(C_8H_{17}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Diaminooktylsäure, 4-Methylsäure-1,7-Diaminoheptan $C_8H_{18}O_2N_2 = (NH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2CH.CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 5 g γ-Diphtalimidodipropylmalonsäurediäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1812) mit 25 g Salzsäure von 26% (REISSERT, *B.* **26**, 2142). Man zersetzt das Hydrochlorid durch die berechnete Menge Ag_2O. — Syrup. Aeusserst löslich in Wasser. Siedet an der Luft unter Bildung von Oktohydro-1,8-Naphtyridin (Hptw. Bd. IV, S. 530). Siedet im Vacuum unzersetzt. Bei der Destillation des Carbonates entsteht ω-Aminopropylpiperidon (Hptw. Bd. IV, S. 491). — $C_8H_{18}O_2N_2.2HCl$ (über $CaCl_2$). Zerfliessliche Krystallmasse.

8a. 9-Aminononansäure $C_9H_{19}O_2N = NH_2.CH_2.(CH_2)_6.CH_2.CO_2H$.

B. Beim Erhitzen von Nonoyl-9-Aminononansäure $NH(CO.C_8H_{17}).CH_2.(CH_2)_6.CH_2.CO_2H$ (erhalten aus 10-Ketostearinsäure) mit rauchender Salzsäure auf 180—200° (BARUCH, *B.* **27**, 175). — *Darst.* Man kocht 1 Mol.-Gew. Ketostearinsäure (S. 252) mit 1 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$, 3 Mol.-Gew. NaOH

und Alkohol, löst die erhaltene Ketoximstearinsäure (1 Thl.) in 3 Thln. Vitriolöl, erhitzt die Lösung 1 Stunde lang auf 100° und giesst in Wasser. Die erhaltenen, aus Eisessig umkrystallisirten Krystalle erhitzt man 3—4 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 180—200°. Man giesst in Wasser und destillirt im Dampfstrom Pelargonsäure ab, übersättigt den Rückstand mit Natron und destillirt Oktylamin im Dampfstrom ab. Den Rückstand übersättigt man mit Salzsäure, filtrirt von der gefällten Sebacinsäure ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Aceton entzieht dem Rückstand das Hydrochlorid $C_9H_{19}O_2N.HCl$ (BARUCH). — $C_9H_{19}O_2N.HCl$. Schmelzp.: 115—118°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

9b. Aminotridekansäure $C_{13}H_{27}O_2N = NH_2.(CH_2)_{12}.CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 250° des Pelargonylderivates (s. u.) mit rauchender Salzsäure (BARUCH, *B.* **26**, 1870). — Krystallpulver. Schmelzp.: 163°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{13}H_{26}O_2N$. — $C_{13}H_{27}O_2N.HCl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 132°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{27}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{31}O_2N = C_{13}H_{26}NO_2.C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Lösung des Hydrochlorids der Säure (BARUCH). — Schmelzp.: 73°. — $C_{15}H_{31}O_2N.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmeckt intensiv bitter.

Pelargonyl-Aminotridekansäure $C_{22}H_{43}O_3N = C_8H_{17}.CO.NH.(CH_2)_{12}.CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Ketobehensäureoxim (S. 186) mit 5 Thln. Vitriolöl (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 841). — Schmelzp.: 84—85°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, warmem Aether und Aceton, leicht in $CHCl_3$.

Aethylester $C_{24}H_{47}O_3N = C_{22}H_{42}NO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Lösung des Körpers $C_{22}H_{43}O_3N$ in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 842). — Schmelzp.: 54°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, äusserst leicht in $CHCl_3$.

12. *Aminoarachinsäuren $C_{20}H_{41}O_2N$ (*S. 1205*).

2) *α-Aminoarachinsäure* $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 140° von α-Bromarachinsäure (S. 178) mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Ammoniak (BACZEWSKI, *M.* **17**, 539). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 212—214° (unter Gasentwickelung). Sehr wenig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol und $CHCl_3$. — $Na.C_{20}H_{40}O_2N$. Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorph.

13. α-Aminocerotinsäure $C_{26}H_{53}O_2N = C_{24}H_{49}.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bromcerotinsäure (S. 179) mit alkoholischem Ammoniak auf 140° (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 232). — Krystallpulver. Schmelzp.: gegen 215° (unter Zersetzung). Kaum löslich in Alkohol u. s. w.

14. α-Aminomelissinsäure $C_{30}H_{61}O_2N = C_{28}H_{57}.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Brommelissinsäure (S. 179) mit alkoholischem Ammoniak auf 140° (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 236). — Krystallpulver. Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

C. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 1206—1208*).

2) **β-Aminocrotonsäure* $C_4H_7O_2N = \begin{matrix} CH_3.C.NH_2 \\ \cdot\cdot \\ H.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 1206—1208*). *Methylester $C_5H_9O_2N = C_4H_6NO_2.CH_3$ (*S. 1206*). *B.* Aus β-Chlorallocrotonsäuremethylester (S. 191) und alkoholischem Ammoniak (2 Mol.-Gew.) bei 100° (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 72).

***Aethylester** $C_6H_{11}O_2N = C_4H_6NO_2.C_2H_5$ (*S. 1206*). *B.* Wie der Methylester (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 71). — Der Ester existirt in zwei physikalisch-isomeren Formen, die bei 23—24° bezw. 34° schmelzen, D^{30}_4: 1,01435 zeigen und identische Schmelzflüsse liefern; aus der Schmelze entsteht beim Erstarren die niedrig schmelzende Form, welche in festem Zustand durch Animpfen mit einem Krystall der hochschmelzenden Modification in letztere übergeht. Kp_{13}: 101° (BEHREND, *B.* **32**, 544; KNOEVENAGEL, *B.* **32**, 853). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140; *Ph. Ch.* **16**, 215. Liefert bei der Destillation Lutidoncarbonsäureester (Hptw. Bd. VI, S. 155), CO_2, Aethylen, Ammoniak, Aethylalkohol, Aethylacetat, Aceton, 2,4-Dimethylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 71), 6-Oxylutidinäthyl-

äther (Hptw. Bd. IV, S. 128) und Hydroxaminopicolin (Hptw. Bd. IV, S. 822) (Collie, *Soc.* **67**, 217). {Der trockene Ester absorbirt HCl-Gas; die gebildete Verbindung} $C_6H_{11}O_2N.HCl$ (C., *Soc.* **71**, 303) {wird durch Wasser in NH_4Cl und Acetessigsäureester zerlegt.} Beim Erhitzen des Chlorhydrats entstehen zwei isomere Ester $C_{10}H_{13}O_3N$:

$CH_3.C—NH—CO$ / $C_2H_5.CO_2.C.(CH_3)C:CH$ (Hptw. Bd. IV, S. 155, Nr. 5 u. 6) und $C_2H_5.CO_2.CH_2.C$ NH CO / $CH.C(CH_3):CH$

(*Ersatz für die Angaben, Z. 17—14 v. u.*) (C., *Soc.* **71**, 299, 703). β-Aminocrotonsäureester giebt mit Benzaldehyd in starker Kälte Benzalacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1680), bei Zimmertemperatur Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 370) (Knoevenagel, *B.* **31**, 745). Condensation mit Malonsäureester und Alkylidenmalonsäureestern: Knoevenagel, *B.* **31**, 761, 767. Durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehen Phenyluraminocrotonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 383) und Iminoacetmalonsäureesteranilid (Spl. zu Bd. II, S. 420) (Behrend, Meyer, *B.* **33**, 622).

*β-**Methylaminocrotonsäureäthylester** $C_7H_{13}O_2N = CH_3.C(NH.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1207, Z. 13 v. o.*). *Darst.* Durch Erwärmen von Acetessigester mit wässeriger Methylaminlösung (Knoevenagel, Reinecke, *B.* **32**, 420 Anm.). — Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{15}: 105—106°.

***Aethylendi-β-Amino-α-Crotonsäure** $C_{10}H_{16}O_4N_2 = C_2H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO_2H]_2$ (*S. 1207*). **Dimethylester** $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Wie der Diäthylester (Mason, Dryfoos, *Soc.* **63**, 1311). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° bis 137°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

***Diäthylester** $C_{14}H_{24}O_4N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1207*). {*B.* . . . . Acetessigester . . . . Aethylendiamin (Mason, *B.* **20**, 274}; Ges. f. chem. Industrie [Basel], D.R.P. 39149; *Frdl.* **I**, 214).

Piperazyldicrotonsäureester $C_{16}H_{26}O_4N_2 = C_2H_4\langle\begin{matrix}N.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5\\ \rangle C_2H_4\\ N.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Piperazin mit Acetessigester (Rosdalsky, *J. pr.* [2] **53**, 24). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 104°. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Chlor-β-Aminocrotonsäureäthylester $C_6H_{10}O_2NCl = CH_3.C(NH.Cl):CH.CO_2 C_2H_5$. *B.* Aus β-Aminocrotonester und Acetchloramid oder Natriumhypochlorit (Behrend, Schreiber, *B.* **33**, 265). — Schmelzp.: 53°.

N-Brom-β-Aminocrotonsäureäthylester $C_6H_{10}O_2NBr = CH_3.C(NH.Br):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetbromamid $CH_3.CO.NH.Br$ und β-Aminocrotonsäureester in Aether, neben Acetamid (Behrend, Schreiber, *B.* **33**, 265). Durch Einwirkung von NaOBr auf β-Aminocrotonsäureester (B., Schr.). — Prismen oder Nädelchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 72—74°. In Petroleumäther dem Sonnenlicht ausgesetzt, wandeln sich die Nadeln schnell in Prismen um. Liefert durch Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure α-Bromacetessigester.

3. * Säuren $C_5H_9O_2N$ (*S. 1208*).

1) ****β-Amino-α-Methylcrotonsäure*** $CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO_2H$ (*S. 1208*).

Aethylen-bis-β-Amino-α-Methylcrotonsäure $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_2H_4[NH.C(CH_3):C(CH_3).CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{16}H_{28}O_4N_2 = C_{12}H_{18}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 12 g Methylacetessigsäureester, 8 g Aethylendiamin und 20 ccm Alkohol (Mason, Dryfoos, *Soc.* **63**, 1310). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Das **Stachydrin** (Hptw. Bd. III, S. 934) *kann als ein Derivat der Säure $NH_2.C_4H_6.CO_2H$ aufgefasst werden.*

4. * Säuren $C_6H_{11}O_2N$ (*S. 1208*).

1) **β-Amino-α-Aethylcrotonsäure, 2-Amino-3-Methylsäure-Penten(2)*** $CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1208*).

Aethylen-bis-β-Amino-α-Aethylcrotonsäure $C_{14}H_{24}O_4N_2 = C_2H_4[NH.C(CH_3):C(C_2H_5).CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{18}H_{32}O_4N_2 = C_{14}H_{22}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 14 g Aethylacetessigsäureester, 8 g Aethylendiamin und 20 ccm Alkohol (Mason, Dryfoos, *Soc.* **63**, 1320). — Tafeln. Schmelzp.: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

5. * Säuren $C_9H_{17}O_2N$ (*S. 1208*).

2) ***Dihydroaminocampholytsäure*** $NH_2.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Die Lösung von 5,1 g Brom in 140 ccm Natronlauge von 10% wird in die Lösung von 19,9 g α-Campheramid-

säure (Spl. zu Bd. I, S. 1392) in 100 ccm Natronlauge von 10% eingetragen und das Gemisch 1/4 Stunde lang auf 75° erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man etwas Na_2SO_3 hinzu und neutralisirt mit Salzsäure (NOYES, *Am.* **16**, 311, 503). — Körner oder Schuppen (aus wässerigem Aceton). Sublimirt unzersetzt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Aceton. Beim Erhitzen mit CaO entsteht ein Anhydrid (s. u.). Salpetrige Säure erzeugt cis-trans-Campholytsäure (S. 212). — $C_9H_{17}O_2N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 261—262° (unter Zersetzung). — $(C_9H_{17}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_{19}O_2N = C_9H_{16}NO_2.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen auf 70—80° von 2 g α-Campheramidsäure-Methylester mit der Lösung von 1,5 g Brom in 32 ccm Natronlauge von 5% (NOYES). — Oel. — $(C_{10}H_{19}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangefarbene Nadeln (aus kalter, wässeriger Lösung).

Anhydrid $C_9H_{15}ON$. *B.* Bei der Destillation der Säure mit CaO (NOYES, *Am.* **16**, 504). — Schmelzp.: 188—189°. Kp: 285—287°. Sehr leicht löslich in Wasser u. s. w.

3) ***Aminolauronsäure*** $NH_2.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Campheramidsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1392) mit Natronlauge und Brom, wie bei Dihydroaminocampholytsäure (s. o.) (NOYES, *Am.* **16**, 506). — Mit salpetriger Säure entstehen ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, γ-Lauronolsäure (S. 212), Isocampholacton und eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Säure vom Schmelzp.: 180° (N., *B.* **28**, 553; *Am.* **17**, 432). — $C_9H_{17}O_2N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 303—305°. Beim Erhitzen mit CaO entsteht das Anhydrid $C_9H_{15}ON$ (s. u.).

Aethylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_9H_{16}NO_2.C_2H_5$. Oel (NOYES, *Am.* **18**, 686). — $(C_{11}H_{21}O_2N)_2.H_2SO_4$. Schwer lösliche, perlmutterglänzende Schuppen.

Anhydrid $C_9H_{15}ON$. *B.* Beim Destilliren von Aminolauronsäure-Hydrochlorid mit CaO (NOYES, *Am.* **16**, 507). — Gleicht ganz dem isomeren Anhydrid (s. o.). Schmelzp.: 203°.

6. Aminocampholsäure, Aminomethyl-Dihydrocampholytsäure $C_{10}H_{19}O_2N = NH_2.CH_2.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Cyanlauronsäure $C_9H_{15}(CN)O_2$ mit Alkohol und Natrium (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 264; ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 418). — $C_{10}H_{19}O_2N.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 268—270°, dabei die Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ (s. u.) liefernd (O., L.). — $(C_{10}H_{19}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 270°.

Verbindung $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}NH$. *B.* Beim Schmelzen von Aminocampholsäurehydrochlorid (O., L., *G.* **26** I, 419). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 228—230°.

D. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 1208—1210*).

2. *Aminomilchsäuren $C_3H_7O_3N$ (*S. 1208—1209*).

Aminothiomilchsäure $CH_3.C(NH_2)(SH).CO_2H$ (Cystin und Cysteïn) *s. Hptw. Bd. I, S. 895 u. Spl. dazu.*

3a. δ-Amino-γ-Oxyvaleriansäure $C_5H_{11}O_3N = NH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$.

B. Das Ba-Salz entsteht durch Kochen von β'-Oxy-α-Piperidon (s. u.) mit Barytwasser (EMMERLING, *B.* **32**, 2684). (Beim Behandeln des Ba-Salzes mit Säuren bildet sich β'-Oxy-α-Piperidon). — $(C_5H_{10}O_3N)_2.Ba$. Weisses Pulver aus absolutem Alkohol und Aether. Aeusserst hygroskopisch.

Anhydrid, β'-Oxy-α-Piperidon $C_5H_9O_2N = \begin{matrix} HO.CH.CH_2.CH_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2.NH.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von γ,δ-Dibromvaleriansäure (S. 176) mit bei 0° gesättigtem Ammoniak auf 100° (EMMERLING, *B.* **32**, 2683). — Monosymmetrische Krystalle (HINTZE) aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther. Schmeckt süsslich. Wird beim Kochen mit Barytwasser in δ-Amino-γ-Oxyvaleriansäure übergeführt.

5. 2-Methyl-3-Aminoäthylpentanol(2)-Säure(5) $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2C(OH).CH(CH_2.CH_2.NH_2).CH_2.CO_2H$.

2-Methyl-3-Aminoäthylpentanolid(2,5) $C_8H_{15}O_2N = \begin{matrix} (CH_3)_2C.CH(C_2H_4.NH_2).CH_2 \\ \vdots \quad\quad\quad\quad \vdots \\ O \text{———————} CO \end{matrix}$.

B. Man erwärmt 10 g Methoäthylheptanonolid-Oxim (S. 312) 1 Stunde lang mit 100 Thln.

Vitriolöl auf 100°, giesst das Product auf Eis und kocht die wässerige Lösung 3 Stunden lang (TIEMANN, *B.* **29**, 2619). Man verjagt die Essigsäure durch Wasserdampf, schüttelt den Rückstand mit $CHCl_3$ aus und neutralisirt mit $PbCO_3$. — Oel. — $(C_8H_{15}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, glänzende Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, mässig in kaltem Wasser.

Dα. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. α-Aminoacetessigsäure $C_4H_7O_3N = CH_3.CO.CH(NH_2).CO_2H$.

Aethylester $C_6H_{11}O_3N = CH_3.CO.CH(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man löst 12 g Isonitrosoacetessigsäureester (S. 239) in einer Lösung von 36 g krystallisirtem $SnCl_2$ in 60 ccm rauchender Salzsäure unter Kühlung, fügt metallisches Zinn hinzu und erhitzt 10 Minuten lang auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1141). Man leitet H_2S ein, verdunstet das Filtrat vom Schwefelzinn im Vacuum bei 40—50° und löst die Masse in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether das Hydrochlorid. — Beim Versetzen der Lösung des Hydrochlorids mit Alkalien bildet sich Dimethylpyrazindicarbonsäurediäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 836). Beim Kochen mit Kupfervitriol + Kalilauge entsteht Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 821). Das Hydrochlorid liefert mit Phenylhydrazin Benzolazophenylmethylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 1488). KCNO erzeugt Methylimidazoloncarbonsäureäthylester (Spl. zu Bd. IV, S. 541). Analog wirkt Rhodankalium. — $C_6H_{11}O_3N.HCl$. Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 95° (unter stürmischer Zersetzung). Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_6H_{11}O_3N.C_6H_3O_7N_3$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 129° (unter Bräunung).

2. Säure $C_6H_{11}O_3N = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$ (?). *B.* Entsteht neben 5-Aminohexanal (s. S. 690) beim Stehen von α-Pipecolin (Hptw. Bd. IV, S. 26) mit H_2O_2 (WOLFFENSTEIN, *B.* **26**, 2995). — Nädelchen (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 103,5°.

3. Aminocampholacton $C_9H_{15}O_2N = C_9H_{13}O_2.NH_2$. *B.* Aus Nitrocampholacton (S. 248) durch Zinn und Salzsäure (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 565). — Wasserhaltige Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 39°; im wasserfreien Zustand Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Aether und Wasser, schwer in Petroleumäther. — $C_9H_{13}O_2.NH_2.HCl$. Weisse Prismen. Schmelzp.: 200° unter Zersetzung. — Mit Platinchlorid entsteht nicht das Chloroplatinat des Lactons, sondern das der Aminohydroxysäure $(C_9H_{15}O_3.NH_2)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. Aminodihydrocampholenlacton $C_{10}H_{17}O_2N$ =

$$\begin{array}{ll} (CH_3)_2C - & C(NH_2).CH_2 \\ | & CH_2 \\ CH_3.CH.CH & .O.CO \end{array}$$

s. S. 251.

Dβ. Derivate einer Säure $C_nH_{2n-4}O_3$.

1-Amino-2-Methylsäure-Buten(1)-on(3), Aminomethylenacetessigsäure $C_5H_7O_3N = CH_3.CO.C(:CH.NH_2).CO_2H$.

Methylester $C_6H_9O_3N = CH_3.CO.C(:CH.NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem äthoxymethylenacetessigsauren Methyl (S. 317) mittels methylalkoholischen Ammoniaks (CLAISEN, *A.* **297**, 31). — Glänzende Nadeln aus heissem Benzol. Schmelzp.: 109°.

Aethylester $C_7H_{11}O_3N = CH_3.CO.C(:CH.NH_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethoxymethylenacetessigester (S. 317) mittels absolut-alkoholischen Ammoniaks in der Kälte (CL., *A.* **297**, 29). — Monokline (DANNENBERG), glänzende, farblose Tafeln aus Benzol mittels Ligroïn. Prismen aus Essigäther mittels Ligroïn. Schmelzp.: 55°. Kp_{15}: 176—179°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; fast unlöslich in kaltem Ligroïn. Löst sich in kaltem Wasser leicht auf, scheidet sich aber nach einiger Zeit aus der Lösung wieder ab. Verhält sich wie ein Säureamid. Geht durch Einwirkung von kaltem, alkoholischem Kali in Oxymethylenacetessigester über. — Salze: $C_7H_{10}O_3NK$. — $(C_7H_{10}O_3N)_2Cu$. Dunkelamethystfarbene Blättchen aus siedendem Alkohol. Schmelzp.: 195—198°, unscharf.

Acetaminomethylenacetessigsäureäthylester $C_9H_{13}O_4N = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethoxymethylenacetessigester mittels Acetamid bei 100—140° (10—20 Minten) (CLAISEN, *A.* **297**, 32). — Farblose, lange Nadeln aus heissem Aether mittels Ligroïn. Schmelzp.: 88°.

Carbaminomethylenacetessigsäureäthylester $C_8H_{12}O_4N_2 = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.NH_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetessigester und Harnstoff bei 140° (CLAISEN, *A.* **297**, 33). — Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 191—192°.

F. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 1210—1214*).

1. *Aminomalonsäure $C_3H_5O_4N + H_2O = NH_2.CH(CO_2H)_2 + H_2O$ (*S. 1210*).

B. Durch Behandeln von Nitromalonsäureamid, vertheilt in Wasser, mit Natriumamalgam, bei 0° und später bei 100° (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1007). — Schmelzp.: 109° (unter Entwickelung von CO_2). — $NH_4.C_3H_4O_4N$ (bei 100°). Krystalle (R., O.). — $Ag_2.C_3H_3O_4N$. Niederschlag (R., O.).

2. *Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure $C_4H_7O_4N = CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1210—1213*).

1) ****Linksasparaginsäure*** (*S. 1210—1211*) $CO_2H.\overset{H}{\underset{NH_2}{C}}.CH_2.CO_2H$ (E. FISCHER, *B.* **29**, 1379). *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von Benzoyl-l-Asparaginsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1192) mit 10%iger Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **32**, 2462). — Schmelzp.: 270—271° (im geschlossenen Röhrchen und in heisses Bad getaucht) (MICHAEL, *B.* **28**, 1632). $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung [D: 1,0521] bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. NaOH): —1,9°; bei steigender Concentration nimmt die specifische Drehung ab. $[\alpha]_D^{20}$ (in salzsaurer Lösung [D: 1,033] bei Gegenwart von 3 Mol.-Gew. HCl): +25,7° (F.). Asparaginsäure, welche durch Erwärmen von l-Asparagin mit Salzsäure dargestellt ist, dreht in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach rechts ($[\alpha]_D^{20}$: +4,36°); mit steigender Erwärmung nimmt die Rechtsdrehung ab ($[\alpha]_D$ bei 32°: +3,78°, bei 40°: +3,04°, 50°: +1,55°, 60°: +1,22°); bei 75° tritt Inactivität, oberhalb dieser Temperatur Linksdrehung ein; $[\alpha]_D$ bei 77°: —0,61°; 80°: —0,76°; 90°: —1,86°. In 100 Thln. Wasser von 20,5° lösen sich 0,61 Thl.; bei 31,5°: 0,72; bei 46°: 1,13; bei 70°: 2,22 (COOK, *B.* **30**, 296; vgl. MARSHALL, *Soc.* **69**, 1022). Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, *C.* **1897** II, 936. — Erhitzt man trockene Asparaginsäure etwa 20 Stunden auf 190—200°, so erhält man ein Gemisch von Tetraspartsäure, Oktaspartsäure, Tetraspartid und Oktaspartid (s. u.) (SCHIFF, *B.* **30**, 2449; vgl. auch SCHAAL, *A.* **157**, 26). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf l-Asparaginsäure entsteht gewöhnliche Aepfelsäure (M.). — Bromhydrat $C_4H_7O_4N.HBr$: VAN DAM, *R.* **16**, 31.

Tetraspartsäure $C_{16}H_{22}O_{13}N_4$. *B.* Aus Tetraspartid (s. u.) beim Erwärmen mit KOH oder andauerndem Kochen mit Wasser (SCHIFF, *B.* **30**, 2453; *A.* **303**, 197). — Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln aus Wasser. Unlöslich in Alkohol. Einwirkung von salpetriger Säure: SCHIFF, *A.* **307**, 242. — $C_{16}H_{18}O_{13}N_4.Cu_2$. Blaues Pulver.

Tetraspartid $C_{16}H_{14}O_9N_4$. *B.* Beim Erhitzen von trockener Asparaginsäure auf Temperaturen oberhalb 130° entsteht, neben anderen Producten, Tetraspartid zu 12—20% (SCHIFF, *B.* **30**, 2453; *A.* **303**, 195). — Geht bei längerem Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit KOH in Tetraspartsäure über. Vereinigt sich mit Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin.

Oktaspartsäure $C_{32}H_{42}O_{25}N_8 + 3H_2O$ (bei 90°). *B.* Neben anderen Producten bei 20-stdg. Erhitzen von trockener Asparaginsäure auf 190—200° (SCHIFF, *B.* **30**, 2450; *A.* **303**, 193). — Gelbliche, glasige Masse. Unlöslich in Alkohol. Verwandelt sich bei 190—200° in Oktaspartid (s. u.). Einwirkung von salpetriger Säure: SCHIFF, *A.* **307**, 238. — Salze: $C_{32}H_{34}O_{25}N_8(NH_4)_8$. Gelb. — $C_{32}H_{41}O_{25}N_8.K$. — $C_{32}H_{34}O_{25}N_8.K_8 + H_2O$. — $C_{32}H_{34}O_{25}N_8.Cu_4 + 12H_2O$. Blaue, krystallinische Flocken. — $C_{32}H_{38}O_{25}N_8.Ag_4$.

Oktaspartid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8$. *B.* Beim Erhitzen von Oktaspartsäure auf 190—200° (SCHIFF, *B.* **30**, 2451; *A.* **303**, 184). — Giebt, mit Wasser auf 130° erhitzt, Oktaspartsäure neben viel inactiver Asparaginsäure. Vereinigt sich mit Anilin zu verschiedenen Verbindungen: $C_{32}H_{26}O_{17}N_8 + 2C_6H_{15}.NH_2$, $C_{32}H_{26}O_{17}N_8 + 4C_6H_5.NH_2$ u. s. w., nimmt aber nur 2 Mol.-Gew. Ammoniak auf (SCHIFF, *A.* **307**, 231).

Oktaspartodiamid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8 + 2NH_3$. *B.* Man lässt trockenes Ammoniak bei 120° von Oktaspartid absorbiren und das Product 10—12 Tage über Schwefelsäure stehen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Chloroform (SCHIFF, *A.* **307**, 236).

Diaminooktaspartsäure $C_{32}H_{44}O_{23}N_{10}$. *B.* Durch Zersetzung des Kupfersalzes mittels H_2S (SCHIFF, *A.* **307**, 236). — Gelbliche, glasartige Masse (wasserhaltig). — Cu_3.

$C_{32}H_{38}O_{23}N_{10}$ + 18 (oder 16) H_2O. *B.* Oktaspartodiamid wird in Normalalkali gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat versetzt (SCH.).

2) ***Rechtsasparaginsäure*** (*S. 1211*). *B.* Durch Erhitzen von Benzoyl-d-Asparaginsäure mit Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **32**, 2463). Das Ammoniumsalz entsteht aus linksdrehender Brom(oder Chlor)-Bernsteinsäure (S. 285, 287) durch Ammoniak in methylalkoholischer Lösung (WALDEN, LUTZ, *B.* **30**, 2795). — Kleine Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Alkohol und Aether. $[\alpha]_D$: +9,7° in wässeriger Lösung (c = 3). Wird durch Aetzbaryt in d-Aepfelsäure (S. 356) verwandelt. — Ammoniumsalz $NH_4.CO_2.CH_2.CH.CO_2$ (–NH_3). Schmelzp.: 122—124°. Sehr leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend.

3) ***Inactive Asparaginsäure*** (*S. 1211—1212*). *B.* Beim Eindampfen der wässerigen Lösung von fumarsaurem Hydroxylamin (TANATAR, *B.* **29**, 1478). — Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_4H_7O_4N.HCl$. Leicht löslich in Wasser.

* **2,3-Diaminobernsteinsäure** $C_4H_8O_4N_2 = CO_2H.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1212*).

a) ***Mesodiaminobernsteinsäure*** $CO_2H.C(NH_2)(H)—C(NH_2)(H).CO_2H$ (*S. 1212*). *B.* Entsteht neben racemischer Diaminobernsteinsäure (s. u.) bei raschem Eintragen unter Schütteln von 3 kg Natriumamalgam von 2½% in eine eiskalte Lösung von 100 g Phenylosazondioxyweinsäure (Hptw. IV, 728) und 25 g Natronlauge in 600 ccm Wasser (FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1982; vgl. {TAFEL, *B.*, **20**, 247}). Nach ½-stdg. Schütteln fügt man langsam 167 g Schwefelsäure (von (30%) hinzu, schüttelt noch eine Stunde, kühlt ab und extrahirt mit Aether. Die alkalische Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach 24 Stunden hat sich die Mesosäure abgesetzt, während die racemische Säure in Lösung bleibt. Die mit heissem Alkohol gewaschene rohe Mesosäure (1 Thl.) löst man in 13 Thln. heisser, 10%iger Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat durch 26 Thle. Wasser. — Wird durch salpetrige Säure in Mesoweinsäure (S. 399) übergeführt. — $Cu.C_4H_6O_4N_2 + H_2O$ Ultramarinblauer Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{16}O_4N_2 = C_4H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$. — $C_8H_{16}O_4N_2.2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol (F., T.).

s-Diacetylderivat $C_8H_{12}O_6N_2 = C_4H_4O_4(NH.C_2H_3O)_2$. Krystallkörner (aus Wasser). Zersetzt sich bei 235° (FARCHY, TAFEL). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

b) ***Racemische Diaminobernsteinsäure*** $C_4H_8O_4N_2 + H_2O = CO_2H.C(H)(NH_2)—C(NH_2)(H).CO_2H + H_2O$. *B.* Siehe oben Mesodiaminobernsteinsäure (F., T., *B.* **26**, 1987). Man neutralisirt das saure Filtrat von der Mesodiaminobernsteinsäure genau mit Natronlauge und schüttelt es dann mit viel Aether aus. Je 10 g der sich nach mehreren Tagen aus der wässerigen Lösung ausscheidenden rohen Säure löst man in 55 ccm warmer Salzsäure von 10%, fügt 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach 1 Tage von ausgeschiedener Mesosäure ab. Beim Neutralisiren des Filtrates mit Natron scheidet sich die racemische Säure aus. — Prismen. Nicht sublimirbar. Etwas löslich in heissem Wasser. Wird von salpetriger Säure in Traubensäure (S. 399) übergeführt. — $Cu.C_4H_6O_4N_2$ (bei 130°). Tiefblaue Blättchen (aus ammoniakhaltigem Wasser). Unlöslich in Wasser.

s-Diacetylderivat $C_8H_{12}O_6N_2 = C_4H_4O_4(NH.C_2H_3O)_2$. Zersetzt sich bei 235° (F., T.).

3. *Aminosäuren $C_5H_9O_4N$ (*S. 1213—1214*).

1) ***Amino-Normalbrenzweinsäure, Glutaminsäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1213—1214*). a) ***Inactive Glutaminsäure*** (*S. 1214, Z. 4 v. o.*). *B.* Bei 5 stdg. Erhitzen auf 160° von d-Glutaminsäure (s. u.) mit Barytwasser (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 383). Beim Erhitzen von Pyroglutaminsäureamid mit der Lösung von ½ Mol.-Gew. Baryt (M., A.). — Tetraëdrische Krystalle oder Kugeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198°. D: 1,511. In Wasser löslicher, als die d-Säure. Zerfällt bei wiederholtem Umkrystallisiren in d- und l-Säure (M., A.; vgl. indessen E. FISCHER, *B.* **32**, 2451). Beim Gähren einer wässerigen Lösung mit Penicillium glaucum hinterbleibt nur l-Säure. Liefert bei 150° inactive Pyroglutaminsäure (s. u.).

Aethylester $C_7H_{13}O_4N = C_5H_8NO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: gegen 185° (M., A., *G.* **24** I, 384).

b) ***d-Glutaminsäure*** (*S. 1213—1214*). Entsteht auch bei der Zersetzung des Caseïns durch Schwefelsäure (KUTSCHER, *H.* **28**, 127). Durch 4-stdg. Erhitzen von Benzoyl-d-Glutaminsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1192) mit 10%iger Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **32**, 2469). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 213° (corr.) unter Zersetzung. D: 1,538 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). $[\alpha]_D^{20}$ in äquimolekularer, salzsaurer Lösung (D: 1,0203): +30,85° (F.). Zerfällt bei 150—160° in Wasser und die einbasische Links-Pyroglutaminsäure, welche bei 180° in inactive Pyroglutaminsäure übergeht und bei weiterem Erhitzen in CO_2 und Pyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 63) gespalten wird. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 150° entstehen Pyroglutaminsäure und Pyroglutaminsäureamid (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 373). — $Ag.C_5H_8O_4N$ (M., A.).

c) ***l-Glutaminsäure*** (*S. 1214, Z. 7 v. o.*). *B.* Durch 3½-stdg. Erhitzen der Benzoyl-l-Glutaminsäure mit 10%iger Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **32**, 2467). Eine Lösung von 6 g inactiver Glutaminsäure in 1 L. Wasser wird mit Ammoniak neutralisirt, mit Nährsalzen versetzt und 3—4 Wochen der Wirkung von Penicillium glaucum ausgesetzt (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 378). Gleicht ganz der d Glutaminsäure — Schillernde Blättchen aus Wasser. Geschmacklos; corr. Schmelzp. (bei raschem Erhitzen): 213° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20}$ in äquimolekularer, salzsaurer Lösung (D: 1,0233): —30,05° (F.). Für eine 4%ige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D$: —12,9° (M., A.).

*Pyroglutaminsäure $C_5H_7O_3N$ = $\begin{array}{c}CO_2H.CH.CH_2.CH_2\\ NH \text{———} CO\end{array}$ (*S. 1214*). a) ****Inactive Säure*** (*S. 1214*). *B.* Beim Erhitzen von Links- oder Rechts-Pyroglutaminsäure auf 180° oder durch Vermischen äquivalenter Mengen dieser Säuren (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 387). Durch Kochen von inactivem Pyroglutaminsäureamid mit ½ Mol.-Gew. Baryt (M., A.). — Beim Kochen mit Baryt entsteht inactive Glutaminsäure.

b) ***Links-Pyroglutaminsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von d-Glutaminsäure auf 150—160° (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 373). Beim Umkrystallisiren des Productes aus Wasser scheidet sich zunächst etwas inactive Pyroglutaminsäure aus. — Trimetrische (ARTINI. *G.* **24** I, 374) Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°. Löst sich bei 13° in 2,1 Thln. Wasser. Für die Lösung von 6,36 g in 50 ccm Wasser ist $[\alpha]_D$: —7,21°. Geht bei 180° in inactive Pyroglutaminsäure über. Beim Kochen mit Baryt entsteht Glutaminsäure.

c) ***Rechts-Pyroglutaminsäure.*** *B.* Beim Kochen von Rechts-Pyroglutamid mit ½ Mol-Gew. Baryt (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 382). — Gleicht ganz der Links-Säure; doch ist $[\alpha]_D$: +7°. Geht durch Erhitzen auf 180° in inactive Pyroglutaminsäure über.

2) ***Methylasparaginsäure, 2-Amino-2-Methylbutandisäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)(NH_2).CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Methylasparagin mit Salzsäure (PIUTTI, *B.* **31**, 2044). — Seideglänzende, zu Büscheln vereinigte, prismatische Nadeln mit 1 Mol.-Gew. H_2O aus Wasser, das erst bei 180° völlig entweicht. Löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Optisch inactiv. Schmeckt süsssäuerlich. Bildet mit Basen und Säuren Salze. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht α-Methyläpfelsäure (S. 360). — $C_5H_7O_4N.Ca + 4H_2O$. Hexagonale (SCACCHI) Lamellen. Zersetzt sich oberhalb 150° unter Hinterlassung eines bei höherer Temperatur verpuffenden Rückstandes.

G. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 1214—1216*).

I. *Säuren $C_4H_5O_4N$ (*S. 1214—1215*).

1) ****Aminomaleïnsäure*** oder ***Aminofumarsäure*** $C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$ (*S. 1214*). **Diäthylester** $C_8H_{13}O_4N = NH_2.C(CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorfumarsäureester oder Chlormaleïnsäureester (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 849) und 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr (TH., *Bl.* [3] **11**, 483). Beim Erhitzen von Oxalessigsäureester (S. 372) mit alkoholischem Ammoniak (TH.). — Oel. Kp_{20}: 142—143°. Mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht das Salz $CO_2K.C_2H_3N.CO_2.C_2H_5$. Beim Stehen mit Kupferacetat + Alkohol und etwas Essigsäure erfolgt Spaltung in Ammoniak und Oxalessigsäureester.

Der *Diäthylester *(S. 1214, Z. 3 v. u.) von Claus, Voeller ist wohl zu streichen (vgl. Thomas-Mamert, Bl. [3]* ***13***, *850).*

Diäthylaminomaleïnsäurediäthylester $C_{12}H_{21}O_4N = C_2H_5.CO_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)N(C_2H_5)_2$. *B.* Aequivalente Mengen Diäthylamin (S. 602) und Acetylendicarbonsäureester

(S. 347) werden in ätherischer Lösung vereinigt (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 957). — Gelbliches Oel. Kp_{13}: 180°. D^{25}_{25}: 1,052.

2) ***Aminoäthylendicarbonsäure, Aminomethylenmalonsäure, 1-Amino-2-Methylsäurepropen(1)-Säure*** $NH_2.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 1215*). ***Diäthylester** $C_8H_{13}O_4N = C_4H_3NO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1215*). *B.* Entsteht neben Pyrazoloncarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 536) aus Hydrazomethylenmalonsäure-Tetraäthylester (S. 676) und Ammoniak (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1012). Aus Aethoxymethylenmalonsäureester (S. 373) mittels wässerigen Ammoniaks (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 77). — Beim Kochen mit Anilin entstehen Malonsäureanilid (Hptw. Bd. II, S. 412), Anilinomethylenmalonanilidsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 441), Diphenylformamidin (Hptw. Bd. II, S. 345) (R., MORRELL, *B.* **27**, 2744). Hydrazin erzeugt 5-Pyrazoloncarbonsäureester(4) (Hptw. Bd. IV, S. 536); analog wirkt Phenylhydrazin.

Methylaminoäthylendicarbonsäure $C_5H_7O_4N = CH_3.NH.CH:C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_9H_{15}O_4N = C_5H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Malonsäuremethylamid bei zweitägigem Stehen von Dicarboxyglutaconsäureester (S. 444) mit überschüssiger, wässeriger Methylaminlösung (S. 596) (RUHEMANN, SEDZWICK, *B.* **28**, 823). — Krystalle. Schmelzp.: 34°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Diäthylaminoäthylendicarbonsäurediäthylester $C_{12}H_{21}O_4N = (C_2H_5)_2N.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylaminsalzes des Dicarboxyglutaconsäureesters mit Diäthylamin (S. 602) auf 100° (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2025). — Gelbes Oel. Kp_{15}: 188°. D^{28}_{28}: 1,0435. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, in conc. Schwefelsäure gelöst, von $FeCl_3$ violett gefärbt. Riecht ätherisch.

Aethylendiaminodiäthylentetracarbonsäureteträthylester $C_{18}H_{28}O_8N_2 = (C_2H_5.CO_2)_2C:CH.NH.CH_2.CH_2.NH.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Aethylenmalonamid bei mehrstündigem Stehen von Dicarboxyglutaconsäureester mit wässeriger Aethylendiaminlösung (S. 625) (RUHEMANN, SEDZWICK, *B.* **28**, 823). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

4. * Säuren $C_7H_{11}O_4N$ (*S. 1216*).

Methyltropinsäure $CO_2H.CH_2.CH:CH.CH_2.CH[N(CH_3)_2].CO_2H$ *s. Hptw. Bd. III, S. 794 u. Spl. dazu.*

5. 6-Amino-Okten(2)-Disäure $C_8H_{13}O_4N = CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$.

Dimethylester der Dimethylgranatensäure $C_{12}H_{21}O_4N = CH_3.O.CO.CH_2.CH[N(CH_3)_2].CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2.CH_3$ (?). *B.* Bei der Zersetzung des Methylgranatsäuredimethylesterjodmethylats (Spl. zu Bd. IV, S. 47) durch Alkalihydroxyde bezw. glatter durch Alkalicarbonate (PICCININI, *G.* **29** II, 109). — Farbloses Oel. Löslich in verdünnten Säuren. Liefert keine charakteristischen Salze.

Jodmethylat $C_{13}H_{24}O_4NJ$. Aus absolutem Alkohol leichte Blättchen. Schmelzp.: 143—144°. Spaltet mit Kalilauge Trimethylamin unter Bildung von Homopiperylendicarbonsäure (s. S. 349) ab (PICCININI).

H. * Derivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ (*S. 1216*).

5-Amino-2-Brom-3-Methyl-4-Methylsäure-Hexadiën(2,4)-Säure(1) $C_8H_{10}O_4NBr = CH_3.C(NH_2):C(CO_2H).C(CH_3):CBr.CO_2H$. Das **Monoäthylester** $C_{10}H_{14}O_4NBr = C_8H_9NBrO_4.C_2H_5$ liegt vielleicht in der S. 387 als Brommesitencarbaminäthyläthersäure beschriebenen Verbindung vor.

I*a*. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

β-Methylaminocrotonsäureäthylester-Aethylidenacetessigester $C_{15}H_{25}O_5N = CH_3.C(NH.CH_3):C(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Mischen von β-Methylaminocrotonsäureester (S. 664) mit Aethylidenacetessigester (S. 256) unter Kühlung (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 420). — Prismatische Krystalle, die an der Luft trübe und gelb werden. Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, heissem Ligroïn und verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser. Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in Bis-1,3-Dimethyl-Cyclohexenon(5) (S. 524) über.

XXXVIIIa. Hydroxylaminosäuren.

B. Die Nitrile von *α-N-Hydroxylaminosäuren* entstehen durch Zusammenbringen von Aldoximen (S. 489) mit höchst conc. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1548): $C_2H_5.CH:N.OH + HCN = C_2H_5.CH(NH.OH).CN$. Man verseift die Nitrile durch kalte, rauchende Salzsäure.

A. Hydroxylaminderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

I. Hydroxylaminoessigsäuren $C_2H_5O_3N$.

1) ***N-Hydroxylaminoessigsäure, Aminolessigsäure, Amidoxylessigsäure*** $OH.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 15—20 Minutem langem Kochen einer wässerigen Lösung von 5—10% von Isonitraminessigsäure (S. 672) mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* **28**, 2300). Man verdunstet im Vacuum, löst den zurückbleibenden Syrup in wenig Wasser und neutralisirt nahezu mit Ammoniak. — Bei kurzem Kochen von Isobenzaldoximessigsäure (Hptw. Bd. III, S. 44) mit conc. Salzsäure (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 309). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (unter Dunkelfärbung) (T.); 132° (H., W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Reducirt $AgNO_3$ und FEHLING'sche Lösung sofort, schon in der Kälte. Wird durch $NaNO_2$ + Essigsäure in Isonitraminessigsäure zurückverwandelt.

2) ***O-Hydroxylaminessigsäure*** $NH_2.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Aethylbenzhydroximessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1203) mit Salzsäure (WERNER, *B.* **26**, 1569): $C_6H_5.C(OC_2H_5).N.O.CH_2.CO_2H + H_2O = C_2H_5O_3N + C_7H_5O_2.C_2H_5$. — Syrup, der über H_2SO_4 gummiartig eintrocknet (W., SONNENFELD, *B.* **27**, 3352). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. — $Ag.C_2H_4O_3N$. Krystalle. Zersetzt sich am Lichte und in der Wärme. — $C_2H_5O_3N.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°.

Oximinoessigacetsäure, Glyoxylsäurederivat der O-Hydroxylaminessigsäure $C_4H_5O_5N = CO_2H.CH:N.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erwärmen auf 40° von 1 Mol.-Gew. Aethanoximsäure (S. 180) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 298). Man kocht das Product mit Benzol aus. — Entsteht neben Aethanoximsäure bei 16-stdg. Erwärmen auf 40—45° von 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 1 Mol.-Gew. NH_3O und 2 Mol.-Gew. Kalilauge (H., W.). — Krystalle (aus Essigäther), Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 181° unter HCN-Entwickelung, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) auf 100° entsteht Glykokoll (S. 655). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, HCN und Glykolsäure. Zerfällt mit conc. Salzsäure erst bei 140° in CO_2, Ameisensäure, Ammoniak, Glykolsäure. — $(NH_4)_2.C_4H_3O_5N$. Krystallinisch. — $Ba.C_4H_3O_5N + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag_2.C_4H_3O_5N$. Krystallinischer Niederschlag.

Oximinopropionacetsäure $C_5H_7O_5N = CH_3.C(CO_2H):N.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erwärmen auf 55° von 1 Mol.-Gew. Propanoxim(2)-Säure (S. 181) mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 303). Man extrahirt das mit Schwefelsäure angesäuerte Product wiederholt mit Aether. — Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht Aminopropionsäure (S. 659). — $Ag_2.C_5H_5O_5N$. Niederschlag. Krystalle (aus heissem Wasser).

2. α-O-Hydroxylaminpropionsäure $C_3H_7O_3N = CH_3.CH(O.NH_2).CO_2H$.

Gummi (WERNER, SONNENFELD, *B.* **27**, 3354). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. — $C_3H_7O_3N.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 168° (unter Zersetzung).

3. Hydroxylaminobuttersäuren $C_4H_9O_3N$.

1) Derivate der Normalbuttersäure.

1) ***α-N-Hydroxylaminonormalbuttersäure*** $CH_3.CH_2.CH(NH.OH).CO_2H$. *B.* Man lässt das Nitril (s. d.) 3 Tage mit der 3-fachen Menge rauchender Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1548). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167° (unter stürmischer Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in Aether und Benzol, fast unlöslich in Alkohol. — Beim Schmelzen werden kohlensaures Ammonium und eine Pyridinbase abgespalten. Reducirt Silberlösung in der Kälte.

2) *α-O-Hydroxylaminbuttersäure* $NH_2.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben Benzoësäureäthylester bei mehrmaligem Eindampfen von Aethylbenzhydroximbuttersäure mit verdünnter Salzsäure (WERNER, FALCK, *B.* **29**, 2658). Man stellt das Silbersalz dar und zersetzt es durch H_2S. — Schmelzp.: 156° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. — $C_4H_9O_3N.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 165,5°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

2) Derivate der Isobuttersäure.

1) *α-N-Hydroxylaminoisobuttersäure* $(CH_3)_2C(NH.OH).CO_2H$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. des entsprechenden Nitrils (s. d.) mit 8 Thln. Vitriolöl und 5,3 Thln. Wasser 2 bis 3 Stunden lang auf 80—85° (MÜNCH, *B.* **29**, 64). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether.

Möglicherweise verschieden von vorstehender Säure ist die Amidoxylisobutersäure $(CH_3)_2C(NH.OH).CO_2H$ von GOMBERG. *B.* Durch Spaltung der Isonitraminisobuttersäure (S. 673) mit Salzsäure (GOMBERG, *A.* **300**, 75). Zwei Modifikationen: 1. Grosse, reguläre, diamantglänzende Rhomboëder; Schmelzp.: 195—196°; 2. Lange, weisse Prismen, die bei 260° noch nicht geschmolzen sind. Die erste geht beim Kochen mit Wasser manchmal in die zweite über. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in heissem Wasser. Reducirt Ag-Lösung und FEHLING'sche Lösung. Liefert mit Bleiacetat in verdünnter Essigsäure durch $NaNO_2$ wieder isonitraminisobuttersaures Blei.

2) *α-O-Hydroxylaminoisobuttersäure* $(CH_3)_2C(O.NH_2).CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von α-Aethylbenzhydroximisobuttersäure mit verdünnter Salzsäure auf 100° (WERNER, BIAL, *B.* **28**, 1378). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

4. α-N-Hydroxylaminonormalvaleriansäure $C_5H_{11}O_3N = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH.OH).CO_2H$. *B.* Man lässt 20 g des Nitrils (s. d.) 3 Tage lang mit 80 g conc. Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1553). Beim Kochen von α-Isonitraminvaleriansäure (S. 674) mit Salzsäure (TRAUBE, *B.* **28**, 2300). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 156° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Wird durch $NaNO_2$ + Essigsäure in Isonitraminvaleriansäure zurückverwandelt.

5. α-N-Hydroxylaminoisobutylessigsäure $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.OH).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des entsprechenden Nitrils in rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1556). — Glänzende Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 151° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol.

6. α-N-Hydroxylaminonormalcaprylsäure $C_8H_{17}O_3N = C_6H_{13}.CH(NH.OH).CO_2H$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen des entsprechenden Nitrils mit 4—5 Thln. rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1558). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

B. Hydroxylaminderivat der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

N-Hydroxylaminocampholacton $C_9H_{15}O_3N = C_9H_{13}O_2.NH.OH$. *B.* Aus Nitrocampholacton (S. 248) durch Zinkstaub und Eisessig (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 563). — Quadratische Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in heissem Wasser und Aether, schwer in Petroleumäther. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Hat schwach basischen Charakter. Wird von Eisenchlorid zu Nitrosocampholacton (S. 248) oxydirt.

XXXVIII b. Isonitraminsäuren, Nitrosohydroxylaminosäuren.

Allgemeines siehe: W. TRAUBE, *A.* **300**, 89 ff.

I. Isonitraminessigsäure $C_2H_4O_4N_2 = HO_2N_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von α-Isonitraminacetessigsäureäthylester (S. 674) mit Natronlauge (TRAUBE, *B.* **28**, 1791). Zur Reinigung wird das Bleisalz dargestellt. — Nur in Lösungen beständig. Bei der Reduction

mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht Hydrazin. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehen Ammoniak und Aminoessigsäure (S. 655). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Diazoessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1492); mit Natriumamalgam + Schwefelsäure entsteht Hydrazinoessigsäure (S. 674). — $NH_4.C_2H_3O_4N_2$. Blättchen. Schmelzp.: 166—168° (unter Zersetzung). — $Ca.C_2H_2O_4N_2 + 2H_2O$. Prismen. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser und Essigsäure. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Amidoxylessigsäure (S. 671).

Nitraminessigsäure $O_2N.NH.CH_2.CO_2H$ s. S. 655.

Methylisonitraminessigsäure $C_3H_6O_4N_2 = CO_2H.CH_2.N_2O_2CH_3$. *B.* Aus dem Ester $CH_3.O_2C.CH_2.N_2O_2CH_3$ (s. u.) durch Alkalien oder verdünnte Säuren (Sielaff, *A.* **300**, 130). — Syrup. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Durch Reduction entsteht glatt Hydrazinoessigsäure (S. 674). — Die Salze sind leicht löslich in Wasser. Das Natriumsalz krystallisirt nicht. — $K.C_3H_5O_4N_2$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Methylisonitraminessigsäure-α-Methylester $C_4H_8O_4N_2 = CH_3.O_2C.CH_2.N_2O_2CH_3$. *B.* Aus isonitraminessigsaurem Silber durch CH_3J neben einem gelben, öligen, wohl isomeren Ester (Sielaff, *A.* **300**, 129). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 35°. Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. Wird durch Ammoniak in das Amid, durch Alkalien oder verdünnte Säuren in die freie Methylisonitraminessigsäure verwandelt.

Aethylisonitraminessigsäure $C_4H_8O_4N_2 = CO_2H.CH_2.N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Den nicht krystallisirenden Ester erhält man aus isonitraminessigsaurem Silber und C_2H_5J; daraus durch Verseifen die Säure (Sielaff). — $K.C_4H_7O_4N_2$. Löslich in Alkohol und Wasser.

2. α-Isonitraminpropionsäure $C_3H_6O_4N_2 = HO_2N_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von NO in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte, alkoholische Lösung von Methylacetessigester (S. 242) und Verseifen des ausgeschiedenen Isonitraminmethylacetessigesters durch Natronlauge (Traube, *B.* **28**, 1793). — Bei der Reduction mit Natriumamalgam unter 0° entstehen α-Hydrazinopropionsäure (S. 674) und Diazopropionsäure. — $Pb.C_3H_4O_4N_2$. Niederschlag. Unlöslich in Essigsäure.

Methylisonitraminpropionsäure $C_4H_8O_4N_2 = CH_3.CH(CO_2H).N_2O_2.CH_3$. *B.* Aus dem durch Methylirung von Isonitraminpropionsäure erhaltenen öligen Ester durch Verseifung (Sielaff, *A.* **300**, 132). — $Na.C_4H_7O_4N_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. α-Isonitraminbuttersäure $C_4H_8O_4N_2 = HO_2N_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von NO in die mit Kaliumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Aethylacetessigester (S. 243) und Verseifen des gebildeten Isonitraminäthylacetessigesters durch Natronlauge (Traube, *B.* **28**, 1793). — Nur in Lösung beständig. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht α-Hydrazinobuttersäure (S. 675). — $Ba.C_4H_6O_4N_2$. Krystallkrusten (aus verdünnter Essigsäure). Schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_4H_6O_4N_2$. Nädelchen. Verpufft beim Erhitzen.

Methylisonitraminbuttersäure $C_5H_{10}O_4N_2 = C_2H_5.CH(CO_2H).N_2O_2.CH_3$. *B.* Aus dem bei der Methylirung der Isonitraminbuttersäure gewonnenen Ester durch Verseifung (Sielaff, *A* **300**, 133). — $Na.C_5H_9O_4N_2$. Grosse Oktaëder. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. Isonitraminisobuttersäure $C_4H_8O_4N_2 = (CH_3)_2C(N_2O_2H).CO_2H$. *B.* Neben Oxyisobuttersäure (S. 225) durch Zersetzung der Dinitrosohydrazoisobuttersäure (S. 676) beim Uebergiessen mit Alkalien, Natrium-Phosphat oder -Borat (Gomberg, *A.* **300**, 69). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-N-Hydroxylaminoisobuttersäure (S. 672) (G., *A.* **300**, 76). — *Darst.* Man zerlegt die Dinitrosohydrazosäure mit Bleiacetat in verdünnter, essigsaurer Lösung bei 0° und zersetzt das trockene Bleisalz mit H_2S in ätherischer Lösung (G., *A.* **300**, 69). — Durchsichtige, rhombische (Zirngiebl) Krystalle aus Alkohol und Petroleumäther. Schmelzp.: 94—95°. In den meisten Lösungsmitteln sehr veränderlich. In trockenem Zustande längere Zeit beständig. Zweibasische Säure. Gegen Alkalien viel beständiger als gegen Säuren. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht Amidoxylisobuttersäure (S. 672, Z. 13 v. o.). — Salze: $NH_4.C_4H_7O_4N_2$. Krystallinischer Niederschlag, aus Aether durch Ammoniak gefällt. Zuerst bildet sich wahrscheinlich das neutrale Salz, das sich aber leicht spaltet. — $K_2.C_4H_6O_4N_2$. Feiner, krystallinischer Niederschlag aus Alkohol-Aether durch alkoholische Kalilauge. — $Pb.C_4H_6O_4N_2 + H_2O$. Durchsichtige Prismen, aus der Lösung in kalter, verdünnter Salpetersäure durch Natriumacetat gefällt. — $Ag_2.C_4H_6O_4N_2$. Krystallinisch.

5. α-Isonitraminvaleriansäure $C_5H_{10}O_4N_2 = HO_2N_2.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Aus Propylacetessigester (Hptw. Bd. I, S. 606), analog der Isonitraminbuttersäure (s. o.) (TRAUBE, *B.* **28**, 1794, 2301). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht α-N-Hydroxylaminovaleriansäure (S. 672). — $Ba.C_5H_8O_4N_2$. Krystallinisch. — $Pb.C_5H_8O_4N_2$.

6. α-Isonitraminacetessigsäure $C_4H_6O_5N_2 = CH_3.CO.CH(N_2O_2H).CO_2H$. **Aethylester** $C_6H_{10}O_5N_2 = C_4H_5N_2O_5(C_2H_5)$. *B.* Man sättigt die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Acetessigester (S. 237) nahezu mit NO, versetzt dann wiederum mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und sättigt mit NO (TRAUBE, *B.* **27**, 1507; **28**, 1789). — Liefert mit Phenylhydrazin + Essigsäure in der Kälte Acetylglykolsäureäthylesterphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 704), beim Erhitzen Benzolazophenylmethylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 1488). Beim Verseifen mit Natronlauge entsteht Isonitraminessigsäure (S. 672). — $Na_2.C_6H_8O_5N_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. Zerfällt durch CO_2, wie auch durch Mineralsäuren in Stickstoff, Isonitrosoacetessigester (S. 239), Oxalsäure und Essigsäure.

XXXVIIIc. Hydrazinosäuren und verwandte Säuren.

1. Derivate der Essigsäure $CH_3.CO_2H$.

Hydrazinessigsäure, Glykolsäurehydrazid $NH_2.NH.CO.CH_2OH$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1194 u. Spl. dazu.*

Hydrazinoessigsäure $C_2H_6O_2N_2 = NH_2.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction bei 0° von Isonitraminessigsäure (S. 672) mit Natriumamalgam, unter jeweiligem Zusatz von Schwefelsäure (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* **29**, 2729). Zur Reinigung wird das Oxybenzalderivat dargestellt und durch Salzsäure zerlegt. — Bei der Reduction von Methylisonitraminessigsäure (S. 673) (TR., H.). — *Darst.* Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die wässerige, mit 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure versetzte Suspension der Oxybenzalhydrazinoessigsäure (Spl. zu Bd. III, S. 76) (TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 164). — Nädelchen (durch Eintropfen der wässerigen Lösung der Säure in absolutem Alkohol erhalten). Schmelzp.: 152° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bildet mit Basen keine Salze. — Chlorhydrat. Syrup. — $C_2H_6O_2N_2.HJ$. Prismen. Schmelzp.: 156°.

Aethylester $C_4H_{10}O_2N_2 = NH_2.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in die Suspension der Säure in absolutem Alkohol (TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 165). — Gelbliches, schwerflüchtiges Oel, dessen Dämpfe Lakmus bläuen und mit flüchtigen Säuren Nebel bilden. In Wasser etwas löslich. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. — $C_4H_{10}O_2N_2.HCl$. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Unter beträchtlicher Abkühlung in Wasser sehr leicht löslich. — Liefert bei der Einwirkung von Cyansäure Carbonaminohydrazoessigester, Aminohydantoïnsäureester und Aminohydantoïn (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Addirt Senföle zu Aminothiohydantoïnsäuren.

Glykolhydrazidanhydrid, Hydraziglykolid $C_4H_8O_2N_4 = \begin{matrix} CH_2.NH.NH.CO \\ \vdots \qquad \qquad \vdots \\ CO.NH.NH.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 170—175° von Glykolsäurehydrazid (S. 658) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 369). — Feine Nadeln und Blättchen (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 205—206°. Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser von 20°, fast unlöslich in Wasser von 0°, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Beständig beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien. — $C_4H_8O_2N_4.HCl + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 40—42°. Aeusserst leicht löslich in Wasser.

Hydraziessigsäure $C_2H_4O_2N_2 = \begin{matrix} NH \\ \vdots \\ NH \end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen auf 40° von 50 g Diazoessigsäureäthylester mit einem Gemisch aus 350 g Eisenvitriol, gelöst in 300 g Wasser und 600 g Natronlauge (1 Thl. NaOH, 14 Thle. Wasser) (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 775). Man neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit $AgNO_3$. — Beim Behandeln der Salze mit verdünnten Säuren entstehen Glyoxylsäure und N_2H_4. — $Ag.C_2H_3O_2N_2$. Niederschlag.

2. Derivate der Propionsäure $C_3H_6O_2$.

α-Hydrazinopropionsäure $C_3H_8O_2N_2 = NH_2.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Man sättigt eine alkoholische Lösung von Natrium-Methylacetessigester mit NO und zersetzt den ent-

standenen Isonitraminmethylacetessigester durch Kochen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge, bis zur Verjagung des Alkohols. Dann trägt man unterhalb 0° Natriumamalgam ein, säuert schwach mit Salzsäure an und versetzt die Lösung unter Umschütteln mit Benzaldehyd (W. Traube, Longinescu, *B.* **29**, 672). Man schüttelt das Product mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und zerlegt den Rückstand durch Wasserdampf. — Carbonamidhydrazopropionsäureester wird mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. $80^0/_0$iger Schwefelsäure 3—4 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt (Thiele, Bailey, *A.* **303**, 85). Carbonamidhydrazopropionitril wird erst in der Kälte, dann im Wasserbade mit $80^0/_0$iger Schwefelsäure behandelt (Th., B.). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (T.); 181° (Th., B.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung. Mit Acetessigester entsteht eine Verbindung, die beim Eindampfen mit Wasser in Alkohol und Methylpyrazolonpropionsäure zerfällt. Verbindet sich nicht mit Basen. — $C_3H_8O_2N_2.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Hydrazipropionsäure $CH_3.C\left(<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ NH\end{matrix}\right).CO_2H$ *s. Hptw. Bd. I, S. 587.*

Hydrazopropionsäure $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C.CH(CH_3).NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen der Ester (s. u. den Diäthylester) mit Barythydrat (Thiele, Bailey, *A.* **303**, 90). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198° (Gasentwickelung).

Dimethylester $C_8H_{16}O_4N_2 = C_6H_{10}N_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (Thiele, Bailey, *A.* **303**, 90). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Kp_{720}: 220°.

Diäthylester $C_{10}H_{20}O_4N_2 = C_6H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Das nicht rein isolirbare Dinitril der Hydrazopropionsäure (aus Hydrazin, Aldehydammoniak und Cyankalium in angesäuerter Lösung entstehend) wird durch Stehen mit Salzsäure in das Amid verwandelt und dieses durch salzsäurehaltigen Aethylalkohol in den Ester übergeführt (Thiele, Bailey, *A.* **303**, 87). — Aus Hydrazinpropionsäure (s. o.) durch Anlagerung von Aldehyd und Blausäure und Behandeln des so entstehenden Mononitrils wie oben (Th., B.). — Prismen. Schmelzp: 78°. Kp_{750}: 245°. Löslich in allen Lösungsmitteln.

3. Derivate der Buttersäuren $C_4H_8O_2$.

α-**Hydrazinonormalbuttersäure** $C_4H_{10}O_2N_2 = NH_2.NH.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Wie bei Hydrazinopropionsäure (s. o.) (Traube, Longinescu, *B.* **29**, 674). — Krystalle. Schmelzpunkt: 208°.

α-**Hydrazinoisobuttersäure** $C_4H_{10}O_2N_2 = NH_2.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten eines Dampfstromes in in Wasser suspendirte, reine Benzalhydrazinisobuttersäure (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 17). Azoisobuttersaures Kalium (S. 676) zerfällt beim Ansäuern in Hydrazinisobuttersäure, CO_2 und Aceton (Th., H., *A.* **290**, 38). — Feine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 237° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Spaltet bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure Hydrazin ab. Mit Acetessigester entsteht Methylpyrazolonisobuttersäure. Mit KCN und Aceton entsteht Hydrazoisobuttersäurenitril. Mit Bromwasser entweicht aller Stickstoff. — $C_4H_{10}O_2N_2.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. — $C_4H_{10}O_2N_2.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_4H_{10}O_2N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 189° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Aethylester $C_6H_{14}O_2N_2 + H_2O$ (?) $= C_4H_9N_2O_2.C_2H_5 + H_2O$ (?). Flüssig. Kp_{13}: 93—95° (Thiele, Heuser). Sehr flüchtig.

α-**Hydrazoisobuttersäure** $C_8H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2C(CO_2H).NH.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Man lässt die entsprechende Nitrilsäure oder Hydrazoisobutyronitril mit 8—10 Thln. conc. Salzsäure 24 Stunden lang stehen, verdünnt dann mit $^1/_2$ Vol. Wasser und kocht 1 Stunde lang (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 25). Man verdunstet die Lösung und dampft den Rückstand wiederholt mit Wasser ein. — Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223—224°. Destillirt theilweise unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Säuren und Alkalien, sehr wenig in Alkohol, Aether und Essigäther. — Beim Erhitzen im Rohr auf 270° entsteht eine Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2$ (S. 676). Mit Brom entsteht eine gegen 50° schmelzende Verbindung (Th., H., *A.* **290**, 43). Die Ester werden durch salpetrige Säure in sehr explosive Nitrosamine übergeführt, die, wenn man in der Kälte bei Gegenwart verdünnter Salzsäure arbeitet, sich sofort in Stickstoff und ölige Ester der Nitrosoisobuttersäure (S. 184) spalten: $(CH_3)_2C(CO_2R).N(NO).N(NO).C(CO_2R)(CH_3)_2 = N_2 + 2(CH_3)_2C(NO).CO_2R$. Nebenher entstehen krystallinische Bisnitrosoverbindungen (Gomberg, *A.* **300**, 77).

— $NH_4.C_8H_{15}O_4N_2$. Seideartig glänzendes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — $K.C_8H_{15}O_4N_2$. Krystallinisch. — $Ca(C_8H_{15}O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $C_8H_{16}O_4N_2.HCl + H_2O$. Warzen.

Dimethylester $C_{10}H_{20}O_4N_2 = C_8H_{14}N_2O_4(CH_3)_2$. Glasglänzende Krystalle oder lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53—54°. Kp: 216° (THIELE, HEUSER). Bromwasser oxydirt zu Azoisobuttersäureester (s. u.).

Diäthylester $C_{12}H_{24}O_4N_2 = C_8H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Kp: 231—233°. D^{23}_4: 0,99784 (TH., H.). Löslich in verdünnten Säuren.

Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g Hydrazoisobuttersäure auf 270° im Rohr (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 28). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 250°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Dinitrosohydrazoisobuttersäure $C_8H_{14}O_6N_4 = (CH_3)_2C(CO_2H).N(NO).N(NO).C(CO_2H)(CH_3)_2$. (Die aus den Umsetzungen gefolgerte Formel konnte der Unbeständigkeit wegen durch Analyse nicht controlirt werden.) *B.* Durch Lösen von Hydrazoisobuttersäure in Natronlauge, Versetzen mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und Eintragen in verdünnte Salzsäure (1:3) (GOMBERG, *A.* **300**, 66). — Gelber, feiner Niederschlag. Getrocknet: sehr explosives, kleinkrystallinisches Pulver. Unter Zersetzung und Grünfärbung löslich in Alkohol und Aether. Gegen Mineralsäuren ziemlich beständig, gegen Alkalien sehr empfindlich. Nur bei sehr starker Kühlung ohne Zersetzung in Alkali löslich und durch Salzsäure wieder abscheidbar. Durch Uebergiessen mit Alkalien erfolgt Aufbrausen und Bildung von Oxyisobuttersäure (S. 225) und einer Säure $C_8H_{16}O_7N_2$ (s. u.). Durch Natrium-Phosphat oder -Borat entstehen unter Stickstoffentwickelung Oxyisobuttersäure und Isonitraminisobuttersäure (S. 673) $C_8H_{14}O_6N_4 + H_2O = C_4H_8O_4N_2 + C_4H_8O_3 + N_2$.

Säure $C_8H_{16}O_7N_2$. *B.* Aus Dinitrosohydrazoisobuttersäure beim Uebergiessen mit Alkalien (neben Isonitraminisobuttersäure, S. 673) (GOMBERG, *A.* **300**, 68). — Weisse Nadeln aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 92—93°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction. Entwickelt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein Gas und hinterlässt Oxyisobuttersäure.

Azoisobuttersäure $C_8H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C(CO_2H).N:N.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei mehrstündigem Stehen des Diäthylesters (s. u.) mit methylalkoholischem Kali (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 37). Man wäscht den ausgeschiedenen Niederschlag erst mit 1 Thl. Holzgeist + 1 Thl. Aether, dann mit Aether. — $K_2.C_8H_{12}O_4N_2 + H_2O$ (im Vacuum). Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 250° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. Zerfällt mit Säuren sofort in CO_2, Aceton und Hydrazinisobuttersäure (s. o.).

Dimethylester $C_{10}H_{18}O_4N_2 = C_8H_{12}N_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Wie der Aethylester (THIELE, HEUSER). — Grosse Spiese und Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 33°. Zerfällt oberhalb 80° in Stickstoff und Tetramethylbernsteinsäureester (S. 305).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_8H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von Bromwasser in die Lösung von Hydrazoisobuttersäureester (s. o.) in Salzsäure (1:1) (THIELE, HEUSER). Bei gelindem Erwärmen von salzsaurem Azoisobuttersäureimidoäthyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1489) mit Wasser (TH., H.). — Flüssig. $D^{24,6}_4$: 0,9884.

4. α-Hydrazinoisovaleriansäure

$C_5H_{12}O_2N_2 = NH_2.NH.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. *B.* Wie bei Hydrazinopropionsäure (s. o.) (TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 675). Schmelzpunkt: 215°.

5. Derivat der Malonsäure.

Oxazomalonsäure $C_3H_2O_5N_2 = O\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!>\!C(CO_2H)_2$ s. S. 282.

6. Hydrazomethylenmalonsäure

$C_8H_8O_8N_2 = (CO_2H)_2C:CH.NH.NH.CH:C(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8N_2 = C_8H_4N_2O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Vermischen von Aethoxymethylenmalonsäureester (S. 373) mit Hydrazinhydrat (1 Mol.) bei 0° (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1010). — Rhombische Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in N_2H_4, Malonsäure und Ameisensäure. Beim Erwärmen mit Ammoniak erfolgt Spaltung in $C_2H_5.OH$, Aminoäthylendicarbonsäureester (S. 670) und Pyrazoloncarbonsäureester. Hydrazinhydrat erzeugt Pyrazoloncarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 536). — $Na_2.C_{16}H_{22}O_8N_2$ (bei 100°). Gelbe Nadeln.

XXXIX. *Cyansäuren (*S. 1216—1227*).

A. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 1217—1221*).

1. * Cyanameisensäure, Cyankohlensäure $C_2HO_2N = CN.CO_2H$ (*S. 1217*). *B.* Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von Cyaniminokohlensäureäther (Spl. zu Bd. I, S. 1490) mit verdünnter Salzsäure (NEF, *A.* **287**, 277). Der Aethylester entsteht ferner aus $Cl.CO_2.C_2H_5$ (S. 167) und KCN, gelöst in wässerigem Alkohol, bei —12° (N., *A.* **287**, 308). Aus $Cl.CO_2.C_2H_5$ und AgCN entstehen bei 130° Cyan- und Paracyan-Ameisensäureester (NEF).

2. * Cyanessigsäuren $C_3H_3O_2N$ (*S. 1217—1219*).

1) ****Säure*** $CN.CH_2.CO_2H$ (*S. 1217—1219*). *Darst.* Man neutralisirt 10 Thle. Chloressigsäure (S. 167), gelöst in 20 Thln. Wasser, allmählich aber genau mit $NaHCO_3$, wirft dann langsam 7 Thle. KCN hinzu, kühlt auf 0° ab und fällt durch 1,2 Thle. Salzsäure (D. 1,18). Man saugt das KCl ab und verdunstet das Filtrat im Vacuum (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 439). — Schmelzp.: 69—70° (F.). — Reactionen siehe unter Aethylester.

S. 1218, Z. 11 u. 12 v. o. die Worte: „Liefert mit NH_3O die Verbindung $C_3H_7O_3N_3$" sind zu streichen.

S. 1218, Z. 13 v. o. statt: A. 143, 101" lies: „A. 143, 201".

Methylester $C_4H_5O_2N = C_3H_2NO_2.CH_3$. Mol. Verbrennungswärme: 471,9 Cal. bei const. Druck (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029).

***Aethylester** $C_5H_7O_2N = C_3H_2NO_2(C_2H_5)$ (*S. 1218*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Mol. Verbrennungswärme: 629,7 Cal. bei const. Druck (GUINCHANT). Dielektricitätsconstante: LÖWE, *W.* **66**, 398. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. — Hydrazinhydrat erzeugt Cyanacetylhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Liefert mit NH_3O die Verbindung $C_3H_7O_3N_3$ (s. Hptw. Bd. I, S. 1219, Z. 9 v. o.). Die Einwirkung von Chloroform auf die Na-Verbindung führt zum $\alpha\gamma$-Dicyanglutaconsäurediäthylester (S. 687) (ERRERA, *G.* **27** II, 393). Verbindet sich in Gegenwart von Natriumäthylat meist mit 1 Mol.-Gew. Aldehyden: $CH_3O.C_6H_4.CHO + CH_2(CN).CO_2.C_2H_5 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Doch mit Salicylaldehyd erfolgt eine andere Condensation (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 10): $OH.C_6H_4.CHO + 2CH_2(CN).CO_2.C_2H_5 = OH.C_6H_4.CH[CH(CN).CO_2.C_2H_5]_2 + H_2O$. Beim Erhitzen mit o-Aminobenzaldehyd entsteht β-Cyanpseudocarbostyril (Hptw. Bd. IV, S. 360), analog ist die Reaction mit o-Aminoacetophenon. Durch Einwirkung von Ammoniak und Aldehyden auf den Ester entstehen die Ammoniumsalze von γ-Alkyl-$\beta\beta$-Dicyan-$\alpha\alpha$-Dioxypyridinen (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 118). Durch Einwirkung von Aceton und Ammoniak entsteht 3-Cyan-4,6,6-Trimethyldihydropyridon(2) (s. Spl. zu Bd. IV, S. 89) (G., *B.* **26** Ref., 450). Bei der Einwirkung auf Ketone $CH_3.CO.C_nH_{2n+1}$ in alkoholischem Ammoniak entstehen $\beta\beta$-alkylirte $\alpha\alpha$-Dicyanglutaconimide $(CH_3)(C_nH_{2n+1})C<^{CH(CN).CO}_{CH(CN).CO}>NH$ (GUARESCHI, GRANDE, QUENDA, PASQUALI, *C.* **1897** I, 903, 928; GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 439). Diazobenzol erzeugt α-Benzolazocyanessigsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 1454). Einwirkung der Na-Verbindung auf halogensubstituirte Indone und Chinone: LIEBERMANN, *B.* **32**, 916.

Verbindung $C_3H_4ON_2$. *B.* Aus Cyanessigester, Ammoniak und Methylhexylketon oder Methylbutylketon (PASQUALI, *C.* **1897** I, 904). — Nicht identisch mit Cyanacetamid. Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

Verbindung $C_6H_5ON_3$. *B.* Aus Aceton, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, *C.* **1897** I, 904). — Schmelzp.: 213—214°.

Verbindung $C_8H_9ON_3$. *B.* Aus Methylpropylketon, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, *C.* **1897** I, 904). — Blättchen. Schmelzp.: 196—197°. Sehr unbeständig gegen Ammoniak. Liefert in Berührung damit Propan, HCN und Dicyanmethylglutaconimid.

Verbindung $C_9H_{11}ON_3$. *B.* Aus Methylbutylketon, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, *C.* **1897** I, 904). — Blättchen. Schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 177° bis 178°. Wird durch Erwärmen mit Ammoniak unter Entwickelung von HCN und Bildung von Dicyanmethylglutaconimid zersetzt.

Verbindung $C_{11}H_{15}ON_3$. *B.* Aus Methylhexylketon, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, *C.* **1897** I, 904). — Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 152°. Löslich in Ammoniak und zersetzt sich in dieser Lösung unter Abspaltung von HCN, Entwickelung eines Gases und Bildung von Dicyanmethylglutaconimid.

Dicyanessigsäure $C_4H_2O_2N_2 = CH(CN)_2.CO_2H$. **Methylester** $C_5H_4O_2N_2 = C_4HN_2O_2.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eingiessen von 7,1 g Chlorameisensäuremethyl-

ester (Hptw. Bd. I, S. 465) in ein, auf -15^0 abgekühltes Gemisch aus 5 g Malonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1478), gelöst in wenig Methylalkohol, und der Lösung von 1,75 g Natrium in 175 ccm Methylalkohol (HESSE, *Am.* **18**, 740). — $Na.C_5H_3O_2N_2$. Löslich in Alkohol.

*__Aethylester__ $C_6H_6O_2N_2 = C_4HN_2O_2(C_2H_5)$ (*S. 1218*). *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Eintragen von 8,5 g Chlorameisensäureäthylester in ein auf -15^0 abgekühltes Gemisch aus 5 g Malonsäurenitril, gelöst in wenig absolutem Alkohol, und der Lösung von 1,75 g Natrium in 175 ccm absolutem Alkohol (HESSE). — Gelatinös. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol. — $Na.C_6H_5O_2N_2$. Feine Nädelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in 8 Thln. Aethylacetat (H.). Krystallisirt unzersetzt aus heisser Salzsäure — Ag.Ā. Niederschlag. Mikroskopische Nadeln (aus heissem Wasser).

*__Säuren__ $C_3H_2O_3N_2$ (*S. 1218*).

b) ****Nitrosocyanessigsäure, Cyanoximidoessigsäure***** $C_3H_2O_3N_2 + {}^1/_2H_2O = CN.C(:N.OH).CO_2H + {}^1/_2H_2O$ (*S. 1218*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von überschüssiger, verdünnter Salzsäure in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxazolonhydroxamsaurem Ammonium und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in Eiswasser (HANTZSCH, URBAHN, *B.* **28**, 761). Beim Kochen von Furazandicarbonsäure (Hptw. Bd. I, S. 538) mit Wasser (WOLFF, *B.* **28**, 72). — Wird am leichtesten dargestellt durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit 3 Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 521). Wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt.

*__Methylester__ $C_4H_4O_3N_2 + H_2O = C_3HN_2O_3.CH_3 + H_2O$ (*S. 1219*). *B.* Wie der Aethylester (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 506, 524). — Krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol.-Gew. H_2O in Tafeln. Der über Schwefelsäure entwässerte Ester schmilzt bei 119—120°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Zerlegt Carbonate. — $Ba(C_4H_3O_3N_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Goldgelber Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4). Grüne, mikroskopische Krystalle. — Ag.Ā. Braungelber, amorpher Niederschlag.

Aethyläther des Methylesters $C_6H_8O_3N_2 = CN.C(N.OC_2H_5).CO_2CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des Methylesters, vertheilt in Benzol, und C_2H_5J (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 533). — Flüssig. Kp_{24}: 121—124°.

*__Aethylester__ $C_5H_6O_3N_2 = C_3HN_2O_3.C_2H_5$ (*S. 1219*). *B.* Man versetzt Cyanessigsäureester (S. 677) mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$, gelöst in dem doppelten Gewicht Wasser, und tröpfelt $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure von 10% hinzu (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 504). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 133° (NEF, *A.* **280**, 331). Verbindet sicht direct mit Anilin u. s. w. Wird von verdünnter Natronlauge (3 Mol.-Gew.) verseift in $C_2H_5.OH$ und Cyanoximidoessigsäure, beim Kochen mit conc. Kalilauge erfolgt aber Spaltung in NH_3, $C_2H_5.OH$ und Isonitrosomalonsäure (S. 282). Auch entsteht mit absolutem Alkohol und HCl-Gas Isonitrosomalonsäureester. — $NH_4.C_5H_5O_3N_2$. Schmelzp.: 145° bis 146° (unter Zersetzung). — $Na.C_5H_5O_3N_2 + 5H_2O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). — $Pb(C_5H_5O_3N_2)_2$. Hellgelber Niederschlag. — $Cu_2(C_5H_5O_3N_2)_2 + 5H_2O$. Grünes Krystallpulver. — $Ag.C_5H_5O_3N_2$. Gelber Niederschlag.

Aethyläther des Aethylesters $C_7H_{10}O_3N_2 = CN.C(:NO.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man versetzt Cyanoximidoessigester mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und kocht $1^1/_2$ Stunde lang mit überschüssigem C_2H_5J (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 520). — Flüssig. Kp_{23}: 125—127°. Schmeckt süss.

Methenylamidoximessigsäure $C_3H_6O_3N_2 = NH_2.C(:N.OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Cyanessigsäure (S. 677) und NH_3O bei 40° (MODEEN, *B.* **27**, 261). Beim Digeriren von Methenylamidoximacethydroxamsäure (s. u.) mit Salzsäure (M.). — Dicke Blätter. Schmelzpunkt: 144°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Aethenylamidoxim (Hptw. Bd. I, S. 1484). — $Cu(C_3H_5O_3N_2)_2$. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 143°. — Sulfat. Schmelzpunkt: 160°.

*__Methenylamidoximacethydroxamsäure__ $C_3H_7O_3N_3 = NH_2.C(:NOH).CH_2.CO.NH.OH$ (*S. 1219*). *B.* Entsteht aus Cyanacetamid (S. 701) und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (MODEEN, *B.* **27** Ref., 260). — Zersetzt sich gegen 152°. Wird aus der Lösung in Baryt durch CO_2 gefällt. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in NH_3O und Methenylamidoximessigsäure. — $C_3H_7O_3N_3.HCl$. Schmelzp.: 120—121°. — Nitrat. Schmelzp.: 85°.

Dioxycyanuressigsäure $C_5H_5O_4N_3 = N{<}^{C(OH):N}_{C(OH).N}{>}C.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 130° von Dioxycyanurmalonsäurediäthylester (S. 685) mit conc. Salzsäure (KOLB, *J. pr.* [2] **49**, 96). — Nadeln (aus conc. Salzsäure). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$. Das Silbersalz liefert mit CH_3J Dioxycyanurmethyl (Spl. zu Bd. IV, S. 1120). — $Ag_3.C_5H_2O_4N_3 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

3. *Säuren $C_4H_5O_2N$ (*S. 1219—1220*).

2) **α-Cyanpropionsäure* $CH_3.CH(CN).CO_2H$ (*S. 1219*). *Darst.* Bone, Perkin (*Soc.* **67**, 421) verwenden 100 g α-Brompropionsäureester (S. 173), 50 g KCN und 50 g absoluten Alkohol.

*Aethylester $C_6H_9O_2N = C_4H_4NO_2.C_2H_5$ (*S. 1219*). *B.* Aus $CN.CHNa.CO_2.C_2H_5$ [dargestellt durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Cyanessigsäureäthylester (S. 677)] und Jodmethyl (Henry, *Soc.* **52**, 796). — Kp: 194°. Kp: 191—193° (uncorr.) (Granger, *B.* **30**, 1055). Kann durch Behandlung mit Natrium und Halogenalkyl in Methylalkylcyanessigester übergeführt werden.

4) ***Methylcyanessigsäure*** $CN.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1220*). *Identisch mit α-Cyanpropionsäure, s. oben Nr. 2.*

αβ-Dicyanpropionsäure $C_5H_4O_2N_2 = CH_2(CN).CH(CN).CO_2H$ (?). **Aethylester** $C_7H_8O_2N_2 = C_5H_3N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Cyanpropionsäureester (s. u.) beim Kochen von unreinem (?) α-Brompropionsäureester mit KCN und absolutem Alkohol (Bone, Perkin, *Soc.* **67**, 422). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118°.

4. *Cyanbuttersäuren $C_5H_7O_2N$ (*S. 1220*).

1) ***Normale α-Cyanbuttersäure, Aethylcyanessigsäure*** $(C_2H_5)(CN)CH.CO_2H$ (*S. 1220*). *B.* Das nach Henry dargestellte Aethylester-Rohproduct enthält 30% Diäthylcyanessigester; behandelt man es mit kalter Natronlauge, so wird nur der Monoäthylcyanessigester verseift (Hessler, *Am.* **22**, 173). — Flüssig. Kp_{24}: 160—161°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Butyronitril (Hptw. Bd. I, S. 1465). — $C_5H_6O_2N.Ag$. Krystallinischer, weisser Niederschlag.

*Aethylester $C_7H_{11}O_2N = C_5H_6NO_2.C_2H_5$ (*S. 1220*). *Darst.* des reinen Esters aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl bei 50°: Hessler, *Am.* **22**, 169. — Oel. Kp: 207—209°. $D^{22,3}$: 0,985. — $Na.C_7H_{10}O_2N$ (Krückeberg, *J. pr.* [2] **49**, 337).

2) ***β-Cyanbuttersäure*** $CH_3.CH(CN).CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_7H_{11}O_2N = CH_3.CH.(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen auf 60° von 18,5 g Aethylidenmalonsäurediäthylester (S. 327), gelöst in 300 ccm Alkohol, mit der Lösung von 6,5 g KCN in 30 ccm Wasser (Bredt, Kallen, *A.* **293**, 351). — Flüssig. Kp_{14}: 105—106°. Beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser entsteht Brenzweinsäure (S. 290).

3) ***γ-Cyanbuttersäure*** $CN.(CH_2)_3.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der α-Oximidoadipinsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid (Diekmann, *B.* **33**, 588). — Zerfliessliche Blättchen. Schmelzp.: ca. 45°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Giebt mit verdünnter Natronlauge erwärmt Glutarsäure (S. 292), mit Hydroxylamin u. a. Glutarimidoxim (Hptw. Bd. I, S. 1487) und, mit Wasser auf 190° erhitzt, Glutarimid (Hptw. Bd. I, S. 1385). — Ag-Salz. Niederschlag aus Wasser, verharzt beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Cu-Salz. Kryställchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4) ***α-Cyanisobuttersäure*** $(CH_3)_2C(CN).CO_2H$. **Methylester** $C_6H_9O_2N = (CH_3)_2C(CN).CO_2.CH_3$. *B.* Unter den Einwirkungsproducten eines Gemisches von Malonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1478), CH_3J und $CH_3.ONa$ findet sich der Iminoäther $(CH_3)_2C(CN).C(NH).OC_2H_5$, den man durch kalte, conc. Salzsäure zerlegt (Hesse, *Am.* **18**, 743). — Oel. Kp_{20}: 76—78°.

5. *Cyanvaleriansäuren $C_6H_9O_2N$ (*S. 1220*).

1) u. 2) ****Cyanderivate der Normalvaleriansäure*** (*S. 1220*).

αδ-Dicyanvaleriansäureäthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = CN.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CN)CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Aethylenbromid (S. 41) auf Natrium-Cyanessigester (S. 677) (neben Cyantrimethylencarbonsäureester, S. 680) (Carpenter, Perkin, *Soc.* **75**, 928). — Krystalle aus Alkohol und Petroleumäther. Schmelzp.: 119,5°. Unlöslich in kaltem Wasser und Petroleumäther, löslich in siedendem Wasser, Petroleumäther und Alkohol. Giebt beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge Adipinsäure (S. 293).

4) ***β-Cyan-α,α-Dimethylpropionsäure*** $C_6H_9O_2N = NC.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{13}O_2N = C_6H_8NO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des β-Cyan-αα-Dimethylbernsteinsäuremonoäthylesters (S. 686) (Blaise, *C. r.* **128**, 677; *Bl.* [3] **21**, 541). — Kp_{755}: 217—218°.

6. *Säuren $C_7H_{11}O_2N$ (*S. 1220*).

2) ***Methylpropylcyanessigsäure, 2-Methyl-2-Cyanpentansäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{15}O_2N = C_7H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Bei Einwirkung

von Propyljodid auf eine alkoholische Lösung von Natrium-α-Cyanpropionsäureester (S. 679) (GRANGER, *B.* **30**, 1055). — Oel. Kp: 216—222°. Riecht thymianähnlich.

5-Brom-2-Methyl-2-Cyanpentansäure $C_7H_{10}O_2NBr = CH_2Br.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{14}O_2NBr = C_7H_9BrNO_2.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen des Gemisches aus 22 g Natrium, gelöst in 240 ccm absolutem Alkohol, und 124 g α-Cyanpropionsäureester (S. 679) in 197 g 1,3-Dibrompropan (S. 43) (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 729). — Oel. Kp_{13}: 160—163°.

3) ***γ-Cyan-ββ-Dimethylbuttersäure*** $NC.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{15}O_2N = C_7H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Destillation des α-Cyan-ββ-Dimethylglutarsäuremonoäthylesters (S. 686) (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 53). — Leichtflüssiges Oel. Kp: 244°. Giebt mit conc. Salzsäure das Imid der Dimethylglutarsäure.

4) ***β-Cyan-αα-Dimethylbuttersäure*** $CN.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim 8—10-stdg. Kochen von 1 Thl. Cyantrimethylbernsteinsäureester (S. 686) mit 2 Thln. Kali und Alkohol (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 425). Man verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Das Destillat kocht man mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und lässt mit $CaCl_2$ stehen, wodurch cyandimethylbuttersaures Salz auskrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Wird von conc. Salzsäure nur bei mehrstündigem Kochen zerlegt in Ammoniak und Trimethylbernsteinsäure (S. 300). Mit Essigsäureanhydrid entsteht die β-Cyan-β-Acetotrimethylpropionsäure (s. S. 685). — Ag.Ā. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

5) ***Diäthylcyanessigsäure*** $(C_2H_5)_2C(CN).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) oder Diäthylcyanacetamid mit conc. Salzsäure auf 100° (HESSE, *Am.* **18**, 748). — Schmelzp.: 57°. Kp_{18}: 162—164°. Siedet unzersetzt an der Luft. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° entsteht Diäthylessigsäure (S. 156).

Aethylester $C_9H_{15}O_2N = C_7H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 7,8 g Diäthylcyanacetiminoäthyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1491), gelöst in 65 ccm Alkohol von 33%, und 8 ccm conc. Salzsäure (HESSE, *Am.* **18**, 746). — *Darst.* Das durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Cyanessigester (S. 677) erhaltene Gemisch von Mono- und Diäthyl-Cyanessigester wird mit kaltem Ammoniak 24 Stunden stehen gelassen, wobei der Monoäthylcyanessigester in Amid verwandelt wird, der Diäthylcyanessigester intact bleibt (HESSLER, *Am.* **22**, 171). — Oel. Kp_{14}: 100—101°. Kp: 215—216°. Mischbar mit organischen Flüssigkeiten. Unlöslich in Wasser.

9. α-Cyanarachinsäure $C_{21}H_{39}O_2N = C_{20}H_{39}(CN)O_2$. *B.* Bei 5-tägigem Kochen von α-Bromarachinsäureäthylester (S. 178), gelöst in Alkohol, mit überschüssigem KCN, gelöst in wenig Wasser (BACZEWSKI, *M.* **17**, 542). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Oktodekylmalonaminsäure und Oktodekylmalonsäure (S. 315).

10. α-Cyanbehensäure $C_{23}H_{43}O_2N = C_{21}H_{43}.CH(CN).CO_2H$. *B.* Aus α-Brombehensäure (S. 179) und KCN in alkoholischer Lösung (FILETI, *G.* **27** II, 298). — Nädelchen aus hochsiedendem Petroleumäther. Schmelzp.: 87—89°. Zersetzt sich bei 180°.

11. α-Cyancerotinsäure $C_{26}H_{49}O_2N = C_{23}H_{47}.CH(CN).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Bromcerotinsäureester (S. 179) mit KCN und Alkohol (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 237). — Schmelzp.: 88°. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und Cerotinsäurenitril (*Spl.* zu Bd. I, S. 1468).

B. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 1221*).

I. *Säuren $C_5H_5O_2N$ (*S. 1221*).

4) ***Cyantrimethylencarbonsäure*** $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CN\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Natrium-Cyanessigester (S. 677) und Aethylenbromid; durch Verseifung mittels kalter, methylalkoholischer Kalilauge entsteht die Säure (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* **75**, 924). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 149°. Giebt beim Kochen mit wässeriger Kalilauge Trimethylendicarbonsäure. — $Ba(C_5H_4O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. — Ag.Ā. Prismen.

Aethylester $C_7H_9O_2N = C_5H_4NO_2.(C_2H_5)$. Kp_{766}: 210—211°. D^0_4: 1,0783 (C., P.).

2. * Säuren $C_6H_7O_2N$ (*S. 1221*).

2) ***2-Cyanpenten(?)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH:C(CN).CO_2H$ oder $CH_3.CH:CH.CH(CN).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Methyläthylakroleïn beim Erhitzen von Propionaldehyd und Cyanessigsäure (S. 677) auf 85° im Rohr (STRASSMANN, *M.* 18, 731). — Blättchen aus Aether-Ligroïn. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 64—65°. Liefert beim Verseifen mit kochender Kalilauge Malonsäure. Verliert bei 100° CO_2 und verwandelt sich in Pentennitril.

3) ***α-Cyantetramethylencarbonsäure*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \cdot \quad \cdot \\ CH_2.C(CN).CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Trimethylenbromid und Natrium-Cyanessigester (S. 677); man verseift den Ester mit kalter, methylalkoholischer Kalilauge (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* 75, 930). — Seideglänzende Nadeln (aus CS_2 und Aether). Schmelzp.: 69—70°. Ist sublimirbar. Zerfällt aber bei 160° in CO_2 und Cyantetramethylen. — $Ba(C_6H_6O_2N)_2 + {}^1/_2 H_2O$. — Ag.Ā.

Aethylester $C_8H_{11}O_2N = C_6H_6NO_2(C_2H_5)$. Kp_{760}: 213—214° (C., P.).

2a. 2-Cyan-4-Methylpenten(?)-Säure $C_7H_9O_2N = (CH_3)_2CH.CH:C(CN).CO_2H$ oder $(CH_3)_2C:CH.CH(CN).CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 100° von Cyanessigsäure (S. 677) mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd (BRAUN, *M.* 17, 219). — Nadeln und Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und das Nitril C_6H_9N. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Malonsäure, Isobutyraldehyd und Ammoniak. Addirt kein Brom. — $Ca.\bar{A}_2 + 5 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2b. 2-Cyan-5-Methylhexen(?)-Säure(I) $C_8H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CN).CO_2H$ oder $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH(CN).CO_2H$. *Darst.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von Cyanessigsäure (S. 677) und Isovaleraldehyd (STRASSMANN, *M.* 18, 723). — Weisse Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 53°. Löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak, Isovaleraldehyd (bezw. seine Condensationsproducte) und Malonsäure zersetzt, verliert bei 100° CO_2 und verwandelt sich in das Isoheptennitril. — $(C_8H_{10}O_2N)_2Ca + 2^1/_2 H_2O$.

3. * Säuren $C_{10}H_{15}O_2N$ (*S. 1221*).

2) ***Cyanlauronsäure*** $CN.C_8H_{14}.CO_2H$. a) ***α-Cyan-β-Lauronsäure.*** *B.* Beim Eintragen von α-Camphersäureimidhydrochlorid in abgekühltes Ammoniak von 12% (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 262). Beim Behandeln von Isonitrosocampher mit PCl_5, PCl_3 oder Acetylchlorid und nachherigem Zusatz von Wasser (ODDO, LEONARDI, *G.* 26 I, 409). Wird am leichtesten erhalten durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 4,5 g Isonitrosocampher, gelöst in 1 g Natronlauge und wenig Wasser, mit 4,5 g Essigsäureanhydrid (O., L.). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 151—152°. Für die Lösung in Alkohol (c = 6) ist $[\alpha]_D$: 67,5°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Absorbirt HCl-Gas in ätherischer Lösung unter Bildung von Camphersäureimidhydrochlorid (Spl. zu Bd. I, S. 1392). Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Camphersäure und Camphersäureimid. Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit HCl-Gas entsteht α-Campheramidsäure-β-Methylester. Wird von Natrium + Alkohol in Aminocampholsäure (S. 665) umgewandelt. — Ag.Ā. Niederschlag. Krystallisirt aus heissen Lösungen.

Methylester $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{14}NO_2.CH_3$. Schmelzp.: 40—42° (H., D.). Kp: 270° (O., L.).

Aethylester $C_{12}H_{19}O_2N = C_{10}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 24—27° (H., D.).

Anhydrid $C_{20}H_{28}O_3N_2 = (CN.C_8H_{14}.CO)_2O$. *Darst.* Man schüttelt die Lösung von 1 Thl. Cyanlauronsäure in 1 Mol.-Gew. Natronlauge mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und zieht sofort mit Aether aus (ODDO, LEONARDI, *G.* 26 I, 420). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Aether, Benzol und Essigsäure. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in Cyanlauronsäure umgewandelt.

b) ***Dihydro-β-Cyan-α-Campholytsäure.*** *B.* Aus β-Camphersäureisoimidhydrochlorid und wässerigem Ammoniak (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 267). — Schmelzp.: 109—111°. Für die Lösung in Alkohol (c = 6) ist $[\alpha]_D$: 18,2°.

4. *Cyancampholsäure $C_{11}H_{17}O_2N = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2H$ (*S. 1221*). *Darst.* Zur Darstellung der Säure erwärmt man Cyancampher 10 Minuten lang mit alkoholischem Kali

(Minguin, *A. ch.* [6] **30**, 522; [7] **32**, 393). — Ziemlich löslich in kaltem Alkohol und Aether. Für die Lösung von 1,95 g in 20 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D$: +64,41°. — Na.Ā + $1^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4). Für die Lösung von 1,62 g in 10 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D$: +52,47°. — Ba.$\bar{A}_2$ + 6 H_2O. Nadeln. Für die Lösung von 0,97 g in 10 ccm Wasser ist $[\alpha]_D$: +67,4°. — Pb.$\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. — Cu.$\bar{A}_2$ + H_2O. Grüner; pulveriger Niederschlag.

Anhydrid $C_{22}H_{32}O_3N_2$ = $(C_{11}H_{16}NO)_2O$. *B.* Findet sich unter den Einwirkungsproducten von C_6H_5.N:CO auf Cyancampholsäure bei 100° (Minguin). — Krystalle.

B *a*. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-6}O_2$.

Citronellalidencyanessigsäure $C_{13}H_{19}O_2N$ = C_9H_{17}.CH:C(CN).CO_2H. *Darst.* 5 g Citronellal (Hptw. Bd. III, S. 474) werden mit einer Lösung von 2,75 g Cyanessigsäure (S. 677), 2 g Natronlauge und 20 g Wasser unter Kühlung geschüttelt (Tiemann, *B.* **32**, 824). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Na-Salz. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Citralidencyanessigsäure $C_{13}H_{17}O_2N$ = C_9H_{15}.CH:C(CN).CO_2H. *Darst.* 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure (S. 677) wird in 3 Thln. Wasser und 2 Mol.-Gew. Natronlauge gelöst, die Lösung mit Citral (Hptw. Bd. III, S. 506) oder citralhaltigen Oelen geschüttelt und dann nach dem Ausäthern angesäuert (Strebel, Tiemann, *B.* **31**, 3329). — Derbe, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 122°.

C. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 1221*).

1. *α-Cyanmilchsäure, Isoäpfelsäurenitril $C_4H_5O_3N$ = CH_3.C(OH)(CN)CO_2H (*S. 1221*). Giebt beim Verseifen mit siedender, conc. Salzsäure Isoäpfelsäure (S. 359), mit siedendem Barytwasser dagegen eine Säure vom Schmelzp.: 101—103°. — * Kaliumsalz $C_4H_4O_3N.K$ + C_2H_6O. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—150° (Pommerehne, *Ar.* **237**, 164).

2. β-Cyan-β-Oxybuttersäure $C_5H_7O_3N$ = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2H.

α-Chloracetessigsäureäthylester-Cyanhydrin $C_7H_{10}O_3NCl$ = CH_3.C(OH,CN).CHCl. CO_2.C_2H_5. *B* Entsteht neben dem Kaliumsalz des α-Cyanacetessigesters (S. 683) beim Stehen einer Lösung von 1 Vol. α-Chloracetessigsäureäthylester (S. 238) in 10 Vol. absolutem Aether mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. KCN (Epprecht, *A.* **278**, 71). Man filtrirt nach 1 Tage und kocht das Filtrat einige Stunden mit wenig KCN und verdunstet es dann. — Unbeständiges Oel. Zerfällt leicht in α-Chloracetessigester und HCN.

3. α-Cyan-δ-Oxyvaleriansäure $C_6H_9O_3N$ = HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CN).CO_2H.

α-Cyan-δ-Methoxyvaleriansäureäthylester $C_9H_{15}O_3N$ = (CH_3O).$(CH_2)_3$.CH(CN). CO_2.C_2H_5. *B.* Beim Kochen von Methyl-3-Chlorpropyläther (S. 110) mit Cyanessigester (S. 677) und Na-Alkoholat in wenig Alkohol (Granger, *B.* **30**, 1058). — Oel. Kp: 220—230° unter starker Zersetzung.

4. α-Cyantrimethylmilchsäure $C_7H_{11}O_3N$ = $(CH_3)_3$C.C(OH)(CN).CO_2H. Aethylester, Cyanhydrin des Aethylesters der Trimethylbrenztraubensäure $C_9H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3$C. C(OH)(CN).CO_2.C_2H_5. *B.* Durch Einwirkung von Salzsäure (D: 1,18) auf ein Gemenge des Trimethylbrenztraubensäureesters (S. 244) mit Cyankalium bei 0° (Carlinfanti, *G.* **29** I, 273). — Flüssig. D^0: 1,0462. D^{15}: 1,333. Kp_{15}: 119—121°. Die Verseifung mittels 10%iger wässeriger Kalilauge regenerirt die Trimethylbrenztraubensäure.

5. Säuren $C_{10}H_{17}O_3N$.

1) ***α-Isobutyl-γ-Cyan-γ-Oxyvaleriansäure*** CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CH(C_4H_9).CO_2H + H_2O. *B.* Aus α-Isobutyllävulinsäure (S. 249), Cyankalium und Salzsäure (Bentley, Perkin jun., *Soc.* **73**, 53). — Farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt: 95—96°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heissem Wasser, schwer in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Spaltet bei längerem Erhitzen mit Wasser wieder Cyanwasserstoff ab.

Lacton $C_{10}H_{15}O_2N = \underset{O\text{———}CO}{CH_3.C(CN).CH_2.CH.C_4H_9}$. *B.* Durch Destillation der Säure unter vermindertem Druck (B., P.). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Natriumcarbonatlösung.

2) ***α-Isoamyl-β-Cyan-β-Oxybuttersäure*** $CH_3.C(OH)(CN).CH(C_5H_{11}).CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{21}O_3N = C_{10}H_{16}NO_3.C_2H_5$. *Darst.* 50 g Isoamylacetessigester (S. 247) werden in 50 g Aether gelöst, 25 g feingepulvertes Cyankalium zugesetzt und allmählich, bei —10°, 40 ccm conc. Salzsäure zugetropft. Man lässt 24 Stunden lang stehen (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* **75**, 912). — Dickes, gelbes Oel. Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure Isoamylaceton (S. 512), Methylisoamylhydroxybernsteinsäureimid und β-Isoamylcitraconsäureester (S. 346).

D. * Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 1222—1224*).

I. * Säuren $C_4H_3O_3N$ (*S. 1222*).

2) ***Formylcyanessigsäure*** $CHO.CH(CN).CO_2H$ bezw. ***Oxymethylencyanessigsäure*** $CH(OH){:}C(CN).CO_2H$. Die Ester $CH(OH){:}C(CN).CO_2.R$ entstehen durch Einwirkung von Ameisensäureestern (S. 141) auf Natrium-Cyanessigester (S. 677), die Aethoxymethylenester $CH(O.R){:}C(CN).CO_2.R_I$ durch Einwirkung von Orthoameisensäureestern $CH(O.R)_3$ (S. 117) auf Cyanessigester $CN.CH_2.CO_2.R_I$ in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (DE BOLLEMONT, *C. r.* **128**, 1338).

Methylester $C_5H_5O_3N = (CO_2.CH_3)(CN)C{:}CH.OH$. *B.* Durch Verseifen des Aethoxy- oder Methoxy-Methylencyanessigsäuremethylesters (s. u.) mittels $Ba(OH)_2$ (DE BOLLEMONT, *C. r.* **129**, 51). — Krystalle. Schmelzp.: 136—137°. Destillirt nicht unzersetzt im Vacuum. Leicht löslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether. K = 1,505. Starke, einbasische Säure. Zersetzt Carbonate und Acetate. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv braunorange gefärbt. — $Ba(C_5H_4O_3N)_2$. Krystallisirt, je nach der Concentration der Lösung, mit wechselnden Mengen Krystallwasser. — $Cu(C_5H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Krystalle, die bei 110° in das dunkler grün gefärbte, wasserfreie Salz übergehen. — $Ag.C_5H_4O_3N$. Krystallbüschel.

Aethylester $C_6H_7O_3N = C_4H_2NO_3.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. Destillirt nicht unzersetzt im Vacuum. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelorange. Weniger stark sauer als der Methylester (DE B., *C. r.* **129**, 52).

Amylester $C_9H_{13}O_3N = C_4H_2NO_3.C_5H_{11}$. Na-Salz. Krystallpulver. Löslich in heissem Wasser. — $Ba(C_9H_{12}O_3N)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. — $Ag.C_9H_{12}O_3N$. Weisse Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (DE B., *C. r.* **128**, 1338).

Methoxymethylencyanessigsäuremethylester $C_6H_7O_3N = CH_3O.CH{:}C(CN).CO_2.CH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 88° (DE B., *C. r.* **128**, 1341).

Methoxymethylencyanessigsäureäthylester $C_7H_9O_3N = CH_3O.CH{:}C(CN).CO_2.C_2H_5$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 99° (DE B., *C. r.* **128**, 1341).

Aethoxymethylencyanessigsäuremethylester $C_7H_9O_3N = C_2H_5O.CH{:}C(CN).CO_2.CH_3$. Tafeln. Schmelzp.: 34°. Sehr leicht löslich in Alkohol (DE B., *C. r.* **128**, 1340).

Aethoxymethylencyanessigsäureäthylester $C_8H_{11}O_3N = C_2H_5O.CH{:}C(CN).CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 52°. Sehr leicht löslich in Aether (DE B., *C. r.* **128**, 1340).

Aethoxymethylencyanessigsäureamylester $C_{11}H_{17}O_3N = C_2H_5O.CH{:}C(CN).CO_2.C_5H_{11}$. Oelige Flüssigkeit. Kp_{35}: 211°. Beim Verseifen mit Barythydrat entsteht das Ba-Salz des Formylcyanessigsäureamylesters (s. o.) (DE B., *C. r.* **128**, 1339).

2. * Cyanacetessigsäure $C_5H_5O_3N$ (*S. 1222—1223*).

1) **α-Säure* $CH_3.CO.CH(CN).CO_2H$ (*S. 1222*). *** Methylester** $C_6H_7O_3N = C_5H_4NO_3.CH_3$ (*S. 1222*). Mol. Verbrennungswärme: 685,3 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029).

*** Aethylester** $C_7H_9O_3N = C_5H_4NO_3.C_2H_5$ (*S. 1222*). *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf α-Acetyl-β-Cyan-β-Imidopropionsäureäthylester (S. 687) (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2942). Entsteht als Kupfersalz neben Kupfermercaptid, Aethyldisulfid und Acetessigester bei der Reaction von Kupferacetessigester (S. 238) mit Aethylsulfocyanat, als Natriumsalz bei der Reaction zwischen Natriumacetessigester und Aethylsulfocyanat (KOHLER, *Am.* **22**, 70, 77). — Schmelzp.: 26°. Mol. Verbrennungswärme: 837,0 Cal. (GUINCHANT). Vereinigt sich nicht mit Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak zu einer Pyridinverbindung, liefert

vielmehr nur das Ammoniumsalz (SABBATANI, *C.* **1899** I, 185). — $NH_4.C_7H_8O_3N$. Schmelzpunkt: 156—158° (S.). — $Cu(C_7H_8O_3N)_2$. Dunkelgrüne Tafeln (K.).

Propylester $C_8H_{11}O_3N = C_5H_4NO_3.C_3H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 35—36°. Kp_{25}: 133° (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1034).

Isobutylester $C_9H_{13}O_3N = C_5H_4NO_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. Bleibt bei —15° flüssig. Kp_{22}: 143° (G.).

Isoamylester $C_{10}H_{15}O_3N = C_5H_4NO_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Bleibt bei —15° flüssig. Kp_{46}: 168° (G.).

3. *Säuren $C_6H_7O_3N$ (*S. 1223—1224*).

1) **α-Cyanpropionessigsäure* $CH_3.CH_2.CO.CH(CN).CO_2H$ (*S. 1223*). **Methylester** $C_7H_9O_3N = C_6H_6NO_3.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1034). — Krystalle. Schmelzp.: 39—40°. Kp_{43}: 130°.

3) *Cyanacetonylessigsäure* $CH_3.CO.CH_2.CH(CN).CO_2H$. **Methylester** $C_7H_9O_3N = C_6H_6NO_3.CH_3$. *B.* Man giesst ein Gemisch aus 19,8 g Cyanessigsäuremethylester (S. 677) und Natriummethylat (4,3 g Natrium, 110 g $CH_3.OH$) in 20 g Chloraceton (S. 502), verdünnt mit 20 ccm Methylalkohol (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 209). — Flüssig. Kp_{26}: 159—160°. D^{16}: 1,148.

Aethylester $C_8H_{11}O_3N = C_6H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureester und Chloraceton (KLOBB). — Flüssig. Kp_{24}: 161—171°. D^{16}: 1,10. — **Phenylhydrazon.** Schmelzp.: 144°.

4. *Säuren $C_7H_9O_3N$ (*S. 1224*).

1) **α-Cyanbutyrylessigsäure* $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CN).CO_2H$ (*S. 1224*). **Methylester** $C_8H_{11}O_3N = C_7H_8NO_3.CH_3$. *B.* Analog dem Aethylester (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1034). — Nadeln. Schmelzp.: ca. 0°. Kp_{25}: 1,353°.

2) **α-Cyanisobutyrylessigsäure* $(CH_3)_2CH.CO.CH(CN).CO_2H$ (*S. 1224*). **Methylester** $C_8H_{11}O_3N = C_7H_8NO_3.CH_3$. *B.* Analog dem Aethylester (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1034). — Krystalle. Schmelzp.: 36—37°. Kp_{48}: 139°.

3) **Cyanäthylacetsssigsäure* $CH_3.CO.C(CN)(C_2H_5).CO_2H$. ***Aethylester** $C_9H_{13}O_3N = C_7H_8NO_3.C_2H_5$ (*S. 1224*). *B.* Aus Natriumäthylacetessigester (S. 243) und Aethylsulfocyanat (KOHLER, *Am.* **22**, 78). — Kp_{35}: 130°.

4) *γ-Cyan-αα-Dimethylacetessigsäure* $CN.CH:C(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_{11}O_3N = C_7H_8NO_3.CH_3$. *B.* Aus γ-Brom-αα-Dimethylacetessigsäuremethylester (S. 244) und CNK in Aether (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 137; LAWRENCE, *Soc.* **75**, 418). — Oel. Kp_{18}: 126—128° (L.). Siedet bei 228—235° unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von HCN (C., G.). Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Giebt bei der Einwirkung von HCl-Gas auf die alkoholische Lösung 2,2-Dimethyl-4-Chlorpentanol(3)-Disäure-Diäthylester (S. 364). Bei der Reduction mit Natrium- oder Aluminium-Amalgam entsteht Dimethylmalonsäure (S. 292). Liefert beim Erwärmen mit Thioharnstoff in wässeriger Lösung unter Abspaltung von HCN Aminothiazylisobuttersäuremethylester (Spl. zu Bd. IV, S. 548). Bei der Einwirkung von Piperidin oder Anilin wird das Cyan leicht ausgetauscht. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130—140° oder beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Lacton bezw. das Ba-Salz der αα-Dimethyl-α′β-Dioxyglutarsäure (S. 400).

5. Säuren $C_8H_{11}O_3N$.

1) *Cyanisovalerylessigsäure* $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH(CN).CO_2H$. **Methylester** $C_9H_{13}O_3N = C_8H_{10}NO_3.CH_3$. *B.* Man versetzt 41,1 g Cyanessigsäuremethylester (S. 677) mit der Lösung von 9,54 g Natrium und fügt 50 ccm Isovalerylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 459), verdünnt mit 200 ccm trockenem Aether, hinzu (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 157). — Glänzende Nadeln und Prismen, zuweilen auch Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Kp_{100}: 171—172°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Wird durch längeres Kochen mit conc. Kalilauge zerlegt in CO_2, NH_3, Essigsäure und Isovaleriansäure. Bei sehr langem Kochen mit Wasser entsteht eine kleine Menge einer bei 133—134° schmelzenden Verbindung $C_{14}H_{22}O_2N_2$, die aus Alkohol in Tafeln und Nadeln krystallisirt. — $Na.C_8H_{10}O_3N + 2H_2O$. Nadeln oder kurze Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{10}NO_3.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 147). Man reinigt den Ester durch Ausfrieren des rohen, flüssigen Esters oder man fällt die Lösung desselben in Soda durch $CuSO_4$ und zerlegt den Niederschlag, gelöst in Alkohol, durch verdünnte Schwefelsäure. — Nadeln, Prismen oder auch Tafeln. Schmelzp.: 21°. Kp_{21}: 138—140°. Kp_{31}: 144—148°. Kp: 235° (unter Zersetzung). D^{24}: 1,030. Kräftige Säure. Die alkoholische Lösung löst Metalle. — $Mg(C_{10}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$. — $Fe.\bar{A}_2$. Kleine, grüne Prismen, erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Eisenfeilspähnen. Unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 110—115° (nicht unzersetzt). Unlöslich in Wasser.

2) ***γ-Cyan-αα-Methyläthylacetessigsäure*** $CN.CH:C(OH).C(CH_3,C_2H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{10}NO_3.C_2H_5$. Kp_{35}: 138° (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 422).

6. Säuren $C_9H_{13}O_3N$.

1) ***γ-Cyan-αα-Diäthylacetessigsäure*** $CN.CH:C(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{17}O_3N = C_9H_{12}NO_3.C_2H_5$. Kp_{75}: 158° (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 423).

2) ***β-Cyan-β-Acetotrimethylpropionsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3)(CN).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von β-Cyan-αα-Dimethylbuttersäure (S. 680) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 426). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°. Kp_{200}: 240°. Wird durch Kochen mit conc. Salzsäure rasch zerlegt in Essigsäure und Cyantrimethylpropionsäure.

D*α*. Derivat einer Säure $C_nH_{2n-4}O_3$.

1,1-Dimethyl-5-Cyancyclopentanon(4)-Carbonsäure(3 oder 5) $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix}CN.CH.CO\\ \vdots \\ (CH_3)_2C-CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H$ oder $\begin{matrix}(CN)(CO_2H)C.CO\\ \vdots \\ (CH_3)_2C.CH_2\end{matrix}>CH_2$. **Aethylester** $C_{11}H_{15}O_3N = C_9H_{10}NO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureäthylester (S. 677) und γ-Bromisocapronsäureäthylester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade in geringer Menge (NOYES, *B.* **32**, 2289). — Nadeln. Schmelzp.: 148,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

E. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 1224—1226*).

1. *Cyanmalonsäure $C_4H_3O_4N = CN.CH(CO_2H)_2$ (*S. 1224*).

Dioxycyanurmalonsäure $C_6H_5O_6N_3 = N{<}\begin{matrix}C(OH):N\\C(OH).N\end{matrix}{>}C.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{10}H_{13}O_6N_3 = C_6H_3N_3O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und dann mit 1 Mol.-Gew. Cyanurchlorid (KOLB, *J. pr.* [2] **49**, 92). — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2. Löst sich in Soda. Conc. Salzsäure spaltet bei 130° in Dioxycyanuressigsäure (S. 678), CO_2 und $C_2H_5.Cl$. — $Ag.C_{10}H_{12}O_6N_3$. Krystallinisch. — $Ag_3.C_{10}H_{10}O_6N_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Methyläther des Diäthylesters $C_{11}H_{15}O_6N_3 = CH_3O.C_3HON_3.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes $Ag.C_{10}H_{12}O_6N_3$ des Diäthylesters mit CH_3J und Aether (KOLB). — Nädelchen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 168—171° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Ammoniak.

3. *Cyanderivate der Säuren $C_5H_8O_4$ (*S. 1225*).

1) ***α-Methyl-α'-Cyanbernsteinsäure** $C_6H_7O_4N = CO_2H.CH(CN).CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1225*). ***Diäthylester** $C_{10}H_{15}O_4N = C_6H_5NO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1225*). *Darst.* Man versetzt 28,5 g Cyanessigester (S. 677) mit der Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol und fügt 42 g α-Brompropionsäureester zu (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 853). — Flüssig. Kp_{17}: 160—165°. D^0_4: 1,0959. μ_{Na}: 1,4352. Giebt bei der Hydrolyse mit conc. Salzsäure Methylbernsteinsäure.

3) ***αα'-Dicyanglutarsäure*** $C_7H_6O_4N_2 = CH_2[CH(CN).CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_7H_4N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation im Vacuum des Einwirkungsproductes von Formaldehyd und Diäthylamin auf Cyanessigester (S. 677) (AUWERS, *A.* **285**, 322). —

Zähflüssiges Oel, das sich durch Aether in einen öligen und isomeren festen, amorphen Antheil trennen lässt.

4. *Säuren $C_7H_9O_4N$ (*S. 1225*).

3) ***α-Cyan-αα'-Dimethylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CN)(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1225*). ***Diäthylester** $C_{11}H_{17}O_4N = C_7H_7NO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1225*). *Darst.* 53,5 g α-Methyl-α'-Cyanbernsteinsäureester (S. 685) werden zur Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol gefügt und die Flüssigkeit nach und nach mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und schliesslich ½ Stunde lang gekocht (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 853). — Flüssig. Kp_{15-20}: 159—162°. $D^0{}_4$: 1,0791. n_D: 1,4368. Giebt bei der Hydrolyse symmetrische Dimethylbernsteinsäure.

4) ***α'-Cyan-αα-Dimethylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CN).CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (BLAISE, *C. r.* **128**, 677; *Bl.* [3] **21**, 537). — Zersetzt sich gegen 123° unter Bildung von Dimethylsuccinimid. — $Na_2.C_7H_7O_4N$.

Monoäthylester $C_9H_{13}O_4N = C_2H_5.O_2C.C(CH_3)_2.CH(CN).CO_2H$. *B.* Durch fractionirte Verseifung des Diäthylesters (BL.). — Liefert beim Erwärmen β-Cyan-αα-Dimethylpropionsäureester (S. 679).

Diäthylester $C_{11}H_{17}O_4N = C_7H_7NO_4(C_2H_5)_2$. *Darst.* Man versetzt 28,5 g Cyanessigester (S. 677) mit der Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol, setzt die berechnete Menge α-Bromisobuttersäureester zu und erhitzt 6 Stunden lang unter Druck auf 100° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 854; vgl. BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 536). — Flüssig. Kp_{50}: 179° (BL.). Kp_{15}: 166—170°. $D^0{}_4$: 1,0742. n_D: 1,4363 (B., S.). Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

5. *Säuren $C_8H_{11}O_4N$ (*S. 1225*).

2) ****Cyantrimethylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CH_3)(CN).C(CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 1225*). ***Diäthylester** $C_{12}H_{19}O_4N = C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1225*). *Darst.* α-Cyan-αα'-Dimethylbernsteinsäureester (s. o.) werden mit 1 Mol.-Gew. Natrium, in Alkohol gelöst, versetzt und mit der berechneten Menge Jodmethyl methylirt (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 855). — Flüssig. Kp_{20}: 157—158°. $D^0{}_4$: 1,0628. n_D: 1,4413 (B., S.). Kp_{17}: 150—155°. Kp_{86}: 195—203°. Kp_{123}: 203—208° (AUWERS, OSWALD, *A.* **285**, 285). Giebt bei der Hydrolyse mit Salzsäure Trimethylbernsteinsäure (S. 301). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen aus dem Einwirkungsproduct von α-Bromisobuttersäureester auf Natrium-α-Cyanpropionsäureester β-Cyan-αα-Dimethylbuttersäure (S. 680), Trimethylbernsteinsäure und zwei Dimethylglutarsäuren (S. 299) (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 423).

5) ***α-Cyan-ββ-Dimethylglutarsäure*** $CO_2H.CH(CN).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. **Monoäthylester** $C_{10}H_{15}O_4N = CO_2H.CH(CN).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben dem neutralen Ester als Hauptproduct aus Cyanessigester (S. 677), Natriumäthylat und Dimethylacrylsäureester (S. 194). 60—70% Ausbeute (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 52). — Dickes Oel. Spaltet bei der Destillation CO_2 ab und geht in γ-Cyan-ββ-Dimethylbuttersäure (S. 680) über.

Diäthylester $C_{12}H_{19}O_4N = C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Condensation von Cyanessigester mit Dimethylacrylsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat (P., TH.). — Kp_{30}: 190°.

6. *Säuren $C_9H_{13}O_4N$ (*S. 1226*).

2) ***α-Cyan-β-Isopropylglutarsäure*** $CO_2H.CH(CN).CH(C_3H_7).CH_2.CO_2H$. **Monoäthylester** $C_{11}H_{17}O_4N = CO_2H.CH(CN).CH(C_3H_7).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Diäthylester bei der Einwirkung von Natrium-Cyanessigester (S. 677) auf αβ-Isohexensäureester (S. 197) (HOWLES, THORPE, *P. Ch. S.* Nr. 208). — Oel. Giebt bei der Destillation γ-Cyan-β-Isopropylbuttersäureäthylester.

Diäthylester $C_{13}H_{21}O_4N = C_9H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. — Oel. Kp_{30}: 195° (H., TH.).

3) ***α-Cyan-αββ-Trimethylglutarsäure*** $CO_2H.C(CH_3)(CN).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{13}H_{21}O_4N = C_9H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Cyanessigester (S. 677) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Dimethylacrylsäureester (S. 194) 15 Stunden lang erhitzt und das entstandene Product mit Jodmethyl behandelt (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 64). — Dickes Oel. Kp_{25}: 181°.

4) ***β-Cyan-ααβ-Trimethylglutarsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)(CN).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{13}H_{21}O_4N = C_9H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von ααβ-Trimethyl-β-Chlorglutarsäureester (S. 307, sub Nr. 23) mit CNK und etwas Alkohol im Einschlussrohr auf 150—160° (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1189). — Oel. Kp_{30}: 170—180°. Nicht rein erhalten. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure inactive Camphoronsäure (S. 410).

8. *Cyanderivate der Säuren $C_9H_{16}O_4$ (*S. 1226*).

2) ***α-Cyan-α'-Isoamylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{15}O_4N = CO_2H.CH(CN).CH(C_5H_{11}).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{14}H_{23}O_4N = C_{10}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Bromisoamylessigester (S. 177) und Natrium-Cyanessigester (S. 677) (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Kp_{35}: 196°. Giebt beim Verseifen Isoamylbernsteinsäure (S. 309).

9. Cyanderivate der Säuren $C_{10}H_{18}O_4$.

1) ***α-Cyan-α-Methyl-α'-Isoamylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{17}O_4N = CO_2H.C(CH)(CN_3).CH(C_5H_{11}).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus α-Cyan-α'-Isoamylbernsteinsäureester (S. 686) mit Jodmethyl und Natriumäthylat (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Giebt bei der Hydrolyse ein Gemisch von Cis- und Trans-Methylisoamylbernsteinsäure (S. 313).
Diäthylester $C_{15}H_{25}O_4N = C_{11}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. Kp_{30}: 185° (L.).

2) ***α'-Cyan-α-Methyl-α'-Isoamylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{17}O_4N = CO_2H.CH(CH_3).C(C_5H_{11})(CN).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus α-Methyl-α'-Cyanbernsteinsäureester (S. 685), Isoamylbromid und Natriumäthylat (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Giebt bei der Hydrolyse ein Gemisch von Cis- und Trans-Methylisoamylbernsteinsäure (S. 313).
Diäthylester $C_{15}H_{25}O_4N = C_{11}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. Kp_{30}: 182° (L.).

3) ***Dicyanderivat der Trimethylpimelinsäure*** $C_{12}H_{16}O_4N_2 = CH_3.C(CN)(CO_2H).CH(CH_3).CH_2.CH_2.C(CN,CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{16}H_{24}O_4N_2 = C_{12}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen der kalten Lösung von 11,2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol in das Gemisch aus 63 g α-Cyanpropionsäureester (S. 679) und 54 g 1,3-Dibrombutan (S. 44) (ZELINSKY, REFORMATSKY, *B.* **28**, 2944). Man erwärmt kurze Zeit auf 100°. — Oel. Kp_{20}: 232—233°. Liefert beim Verseifen mit H_2SO_4 Trimethylpimelinsäure (S. 313).

F. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ und $C_nH_{2n-6}O_4$ (*S. 1226*).

(Vor I.) β-Cyan-α-Acetopropanalsäure $C_6H_5O_4N = CN.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$.

Imid des Aethylesters, α-Acetyl-β-Cyan-β-Iminopropionsäureäthylester $C_8H_{10}O_3N_2 = CN.C(:NH).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Cyan in eine 20—30%ige alkoholische Acetessigesterlösung (S. 237) bei 0° in Gegenwart von etwas Natriumäthylat neben ββ-Diimino-αα-Diacetyladipinsäureester (S. 447) (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2942). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 122°. Reichlich löslich in heissem Benzol und Alkohol, wenig in heissem Wasser, leicht in wässerigem Alkali. Spaltet in alkalischer Lösung bald HCN ab und liefert Cyanacetessigester (S. 683). Vereinigt sich bei Gegenwart von Na-Aethylat mit Acetessigester zum αα-Diacetyl-ββ-Diiminoadipinsäurediäthylester, mit Malonester zum α-Carboxäthyl-α'-Acetyl-ββ'-Diiminoadipinsäurediäthylester (S. 448).

(Vor I.) αγ-Dicyanglutaconsäure $C_7H_4O_4N_2 = CO_2H.C(CN):CH.CH(CN).CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_7H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Erwärmung einer Lösung von 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol mit 22,6 g Cyanessigester (S. 677) und 12 g Chloroform (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 282; ERRERA, *G.* **27** II, 393). — Gelbe Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 187—188° unter Zersetzung (R., B.); 178—179° (E.). Geht beim Kochen mit Weingeist in das primäre Ammoniumsalz des Dioxydinicotinsäureesters (Hptw. Bd. IV, S. 174) über (GUTHZEIT, *B.* **32**, 779). — Salze: $C_{11}H_{12}O_4N_2.NH_3 + {}^1/_2 H_2O$. Fast farblose Nadeln. Löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 162—163° unter Zersetzung. — $Na.C_{11}H_{11}O_4N_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Ziemlich löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 265° unter Zersetzung. — $Ca(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 4H_2O$. — $Cu(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Rothbraune Nadeln (aus heissem Wasser). — $Ag.C_{11}H_{11}O_4N_2$. Gelber Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. *Succinylcyanessigsäure $C_7H_5O_4N = C_4H_4O_2:C(CN).CO_2H$ (*S. 1226*).

***Aethylester** $C_9H_9O_4N = C_7H_4O_4N(C_2H_5)$ (*S. 1226*). *B.* Aus trockenem Natrium-Cyanessigsäureester (S. 677), vertheilt in absolutem Aether, und ½ Mol.-Gew. Succinylchlorid (S. 284) (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 465). — Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, sehr wenig löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanessigester.

3. *Succinyldicyanessigsäure (*S. 1226*).

Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. S. 689 sub H Nr. 2.

F*a*. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ und $C_nH_{2n-4}O_5$.

Acetylbiscyanessigsäure $C_8H_8O_5N_2 = CH_3.C(OH)[CH(CN).CO_2H]_2$. **Dimethylester** $C_{10}H_{12}O_5N_2 = CH_3.C(OH)[CH(CN).CO_2.CH_3]_2$. *B.* Entsteht neben Cyanacetessigsäureester (S. 683) beim Eintragen von Natrium-Cyanessigsäuremethylester (S. 677) in 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid, verdünnt mit 5—6 Vol. absolutem Aether (GUINCHANT, *Bl.* [3] **15**, 769). Man entfernt den beigemengten Cyanacetylessigsäureester durch Fällen mit Kupferacetatlösung. — Krystalle. Schmelzp.: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in absolutem Aether. Wird durch Alkalien goldgelb gefärbt. $FeCl_3$ erzeugt keine Färbung.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_5N_2 = CH_3.C(OH).[CH(CN).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (G.). — Grosse, monokline (*Bl.* [3] **15**, 771) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 83°.

2-Methylsäure-3-Cyanpropanalsäure(I) $C_5H_3O_5N = CN.CO.CH(CO_2H)_2$.

Imid des Diäthylesters, Cyaniminoisobernsteinsäureester $C_9H_{12}O_4N_2 = CN.C(:NH).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Malonesterlösung (S. 280), neben geringen Mengen des Natriumsalzes $[(C_2H_5.O_2C)_2.C(Na).C(:NH)—]_2$ (S. 450, Z. 26 v. o.) (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2946). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

G. *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ (*S. 1226—1227*).

1. *Säuren $C_7H_7O_6N$ (*S. 1226*).

1) ****α-Cyantricarballylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CN)CO_2H$ (*S. 1226*). ***Triäthylester** $C_{13}H_{19}O_6N = C_7H_4NO_6(C_2H_5)_3$. {*B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Fumarsäureester (MÜLLER,} *A. ch.* [7] **1**, 539). Aus Cyanessigester (S. 677) und Fumarsäureester (S. 322) in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1011). — Hellgelbes Oel. Kp_{11}: 197—199°. D^{26}_{26}: 1,1257.

2. *Säuren $C_8H_9O_6N$ (*S. 1226*).

2) ****α-Cyan-β-Methyltricarballylsäure*** $CO_2H.CH(CN).C(CH_3)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1226*). ***Triäthylester** $C_{14}H_{21}O_6N = C_8H_6NO_6(C_2H_5)_3$ (*S. 1226*). {*B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Citraconsäureester (MÜLLER,} *A. ch.* [7] **1**, 542). — Kp_{15}: 185—190°.

3. *Säuren $C_9H_{11}O_6N$ (*S. 1227*).

1) ****β-Cyan-αα'-Dimethyltricarballylsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).C(CN)(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1227*). ***Triäthylester** $C_{15}H_{23}O_6N = C_9H_8NO_6(C_2H_5)_3$ (*S. 1227*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 362 g α-Brompropionsäureester (S. 173) in die mit 113 g Cyanessigsäureester (S. 677) versetzte Lösung von 46 g Natrium in 500 g absolutem Alkohol (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* **29**, 333). Man kocht schliesslich 5 Stunden lang. — Kp_{17}: 195—197°. Kp_{30}: 214—215° (Z., T.). Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 50% in CO_2, NH_3, $C_2H_5.OH$ und drei isomeren Dimethyltricarballylsäuren (S. 407).

2) ***β-Cyan-αα-Dimethyltricarballylsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CN)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{15}H_{23}O_6N = C_9H_8NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Natrium-Cyanbernsteinsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1224) mit α-Bromisobuttersäureester (S. 175) (BARTHE, *C. r.* **125**, 183). — Oelige Flüssigkeit, welche bei —30° nicht krystallisirt. Kp_{25}: 233—235°.

4. Säuren $C_{10}H_{13}O_6N$.

1) ***2-Cyan-2-Methyl-6-Methylsäure-Heptandisäure*** $C_{10}H_{13}O_6N = CH_3.C(CN, CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. **Triäthylester** $C_{16}H_{25}O_6N = C_{10}H_{10}NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Erwärmen auf 100° von 22 g Natrium, gelöst in 240 g Alkohol, und 95 g Malonsäureester (S. 280) mit 141 g 5-Brom-2-Methyl-2-Cyanpentansäureester (S. 680) (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 730). — Kp_{15}: oberhalb 170°. Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht α-Methylpimelinsäure (S. 305).

2) ***3,3-Dimethyl-4-Cyan-4-Methylsäure-Hexandisäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.C(CN)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{16}H_{25}O_6N = C_{10}H_{10}NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Die Na-Verbindung des α-Cyan-ββ-Dimethylglutarsäureesters (S. 686) (aus 25 g Cyanessigester, 5 g

Natrium und 28 g Dimethylacrylsäureester) wird mit 40 g Bromessigester (S. 172) erhitzt und das Product bei 25 mm fractionirt (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 900). — Dickes, farbloses Oel. Kp_{25}: 223—227°. Liefert beim Verseifen ββ-Dimethyl-β'-Carboxyadipinsäure (S. 411).

H. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Cyancarboxylglutaconsäure $C_7H_5O_6N = (CO_2H)_2C:CH.CH(CN).CO_2H$. Triäthylester $C_{13}H_{17}O_6N = C_7H_2NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriumcyanessigester (S. 677) und Aethoxymethylenmalonsäureester (Errera, *B.* **31**, 1243). — Oelige Flüssigkeit (nicht analysirt). Liefert mit Natronlauge 2,6-Dioxydinicotinsäureester.

2. Succinylbiscyanessigsäure $C_{10}H_8O_6N_2 = \begin{matrix} CH_2.CO.CH(CN).CO_2H \\ \vdots \\ CH_2.CO.CH(CN).CO_2H \end{matrix}$. Diäthylester $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_{10}H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Succinylcyanessigsäureester (S. 687) beim Behandeln von Natriumcyanessigester (S. 677) mit Succinylchlorid (Müller, *A. ch.* [7] **1**, 468). Findet sich im ätherischen Filtrate von der Darstellung des Succinylcyanessigesters. — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 135—136°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanessigester. Ebenso entstehen beim Kochen mit Phenylhydrazin + Alkohol Cyanessigester und Succinylphenylhydrazid. — $Na_2.C_{14}H_{14}O_6N_2 + 5H_2O$. — $Cu_2.C_{14}H_{14}O_6N_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_{14}H_{14}O_6N_2$. Niederschlag.

I. Derivat einer Säure $C_nH_{2n-6}O_8$.

3,7-Dicyan-3,7-Dimethylsäure-Nonandisäure $C_{13}H_{14}O_8N_2 = [CO_2H.CH_2.C(CN)(CO_2H).CH_2]_2CH_2$. Tetraäthylester $C_{21}H_{30}O_8N_2 = C_{13}H_{10}N_2O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Natrium-Cyanbernsteinsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 1224) und Trimethylenbromid (Barthe, *C. r.* **125**, 182). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 69°. Kp_{75}: 215°.

XXXX. *Rhodansäuren (*S. 1227—1229*).

1. *Rhodanameisensäure und Senfölameisensäure $C_2HO_2NS = CNS.CO_2H$ bezw. $CS:N.CO_2H$ (*S. 1227*).

Senfölameisensäureäthylester, Carboxyäthylthiocarbimid $C_4H_5O_2NS = CSN.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Bleirhodanid mit einer Lösung von Chlorameisensäureester in Toluol (Doran, *Soc.* **69**, 325, 335). — Flüssig. Kp_{21}: 66—67°. Mischt sich mit Benzol. Wird von Wasser sehr langsam zersetzt. Verbindet sich direct mit Alkoholen zu Carboxyäthylthiocarbaminsäureestern. Verbindet sich direct mit Ammoniak und Basen zu Thioallophansäureestern. Wird durch alkalische Blei- und Silber-Lösungen leicht entschwefelt.

* Rhodanameisensäureäthylesteralkoholat = *Carboxyäthylthiocarbaminsäureäthylester; andere Ester s. S. 717.*

4. *ms-Oxymethylthiazolcarbonsäure $C_5H_5O_3NS = CH_3.C{<}\begin{matrix} N:C(OH) \\ C(CO_2H) \end{matrix}{>}S$(?) (*S. 1229*) *ist wahrscheinlich Rhodanacetessigsäure* $CH_3.CO.CH(S.CN).CO_2H$ (vgl. Wohmann, *A.* **259**, 298). Eine isomere Säure s. Hptw. Bd. IV, S. 87.

S. 1229, Z. 22 v. u. statt: „$C_7H_9N_3O_3S$" lies: „$C_7H_9NO_3S$".

5. α-Rhodanäthyl-Acetessigsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3.CO.CH(CH_2.CH_2.SCN).CO_2H$. Aethylester $C_9H_{13}O_3NS = C_7H_8NSO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Natriumacetessigester und Chloräthylsulfocyanat (Kohler, *Am.* **22**, 79). — Farblose Tafeln aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 83°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Petroleumäther, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

XXXXII. *Aminoaldehyde (*S. 1230*).

Durch Oxydation von Piperidinbasen mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Verbindungen, welche als δ-Aminoaldehyde aufgefasst werden können, z. B. $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.NH.CH_2 \end{matrix} + O$

$= \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.CHO \\ \vdots \\ CH_2.NH_2 \end{matrix}$ (WOLFFENSTEIN, *B.* **25**, 2777; **26**, 2991). Diese Verbindungen $C_nH_{2n+1}NO$ verhalten sich indessen in manchen Reactionen wie N-Oxyde C_nH_{2n}:NHO der entsprechenden Piperidinbasen C_nH_{2n}:NH; so geben sie mit CS_2 die Dithiocarbamate dieser Basen (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 2687).

1. *Aminoäthanal $NH_2.CH_2.CHO$ *und Acetale desselben s. Hptw. Bd. I, S. 936 und Spl. I, S. 475—477.*

3-Aethoxymorpholin $C_6H_{13}O_2N = \begin{matrix} C_2H_5O.HC.O.CH_2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ H_2C.NH.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von Oxäthylaminoacetal (KNORR, *B.* **32**, 729). Aus Aethylenoxyd und Aminoacetal in Gegenwart von Wasser (K.). — Kp: 253—255°.

N-Methyl-3-Aethoxymorpholin $C_7H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_2H_5O.CH - O - CH_2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH_2.N(CH_3).CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Destilliren von N-Oxyäthylmethylaminoacetal (aus Methylaminoacetal und Aethylenoxyd bei Gegenwart von Wasser) (KNORR, *B.* **32**, 729).

***Trimethylaminoäthanal, Betaïnaldehyd** $C_5H_{13}O_2N = HO.N(CH_3)_3.CH_2.CHO$ (*S. 1230*). *B.* Entsteht beim Verseifen von Trimethylaminoacetal mit rauchender Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **26**, 469; **27**, 166). — Ag_2O erzeugt Betaïn (S. 656). — Die physiologische Wirkung ist von derjenigen des natürlichen Muscarins (*s. Hptw. Bd. I, S. 1230, Z. 23 v. u.*) verschieden (SCHMIEDEBERG, *B.* **27**, 166). — $(C_5H_{12}ON.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Morgenrothe, monokline (RINNE, *B.* **26**, 470) Krystalle (aus Wasser (F.).

S. 1230, Z. 20 v. o. statt: „$C_5H_{12}NOCl$" lies: „$(C_5H_{12}NOCl)_2.PtCl_4$".

2. Aminopentanal $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$ *s. Hptw. Bd. 1, S. 949—950 und Spl. dazu.*

3. Aminohexanale $C_6H_{13}ON$.

1) ***5-Aminohexanal*** $CH_3.CH(NH)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$. *B.* Entsteht neben geringen Mengen einer Säure $C_6H_{11}O_3N$ bei 2-tägigem Stehen von 30 g α-Pipecolin mit 800 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% (WOLFFENSTEIN, *B.* **26**, 2993). Man destillirt den Aminoaldehyd im Dampfstrom über, dampft das Destillat mit Salzsäure ein, neutralisirt den erhaltenen Syrup partiell mit Natron und extrahirt mit Aether. — Kp_{60}: 116—117°. Zerfällt bei der Destillation in Tetrahydro-α-Picolin $C_6H_{11}N$ und H_2O. — $C_6H_{13}ON.HCl$. Schmelzp.: 116°.

2) ***5-Amino-3-Methylpentanal, β-Methyl-δ-Aminovaleraldehyd*** $CH_2(NH_2).CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 11,3 g β-Pipecolin, gelöst in 300 g Wasser, mit 158 g H_2O_2-Lösung von 3% (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1465). — Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{10}: gegen 81°, unter theilweiser Polymerisation. — Wird von Zink und Salzsäure in β-Pipecolin zurückverwandelt. — $C_6H_{13}ON.HCl$. Atlasglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. Aminooktanale $C_8H_{17}ON$.

1) ***5-Aminooktanal(1)*** $C_8H_{17}ON = C_3H_7.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CHO$. *B.* Entsteht neben Essigsäure und Butyrylbuttersäure bei 8-tägigem Stehen von 30,5 g Coniin, gelöst in 405 g Wasser und 270 g Aceton, mit 305 g H_2O_2-Lösung von 3% und wenig Platinschwamm (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1460). Man dampft die mit Salzsäure angesäuerte Lösung ein, schüttelt mit Aether aus, neutralisirt dann nahezu mit Kalilauge und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdunstet und im Vacuum destillirt. — Syrup. Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{10}: 103—105°, unter geringer Polymerisation. D^{20}: 0,9414. $[\alpha]_D^{20}$: 59,95°. Bei der Destillation mit Aetzkali oder besser mit $Ba(OH)_2$ entsteht Coniin neben wenig Coniceïn. Wird von Zink und Salzsäure zu Coniin reducirt. Das Hydrochlorid liefert mit Natriumbisulfit Coniinsulfonsäure. — $C_8H_{17}ON.HCl$. Amorph. Zerfliesslich.

2) ***3-Methylal-6-Aminoheptan, α-Aethylaminocapronaldehyd*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CHO$. *B.* Bei 10-tägigem Stehen von 11 g Copellidin, gelöst in 120 g Wasser (+ Aceton), mit 120 g H_2O_2-Lösung von 3% (LEVY, *B.* **28**, 2273). — Oel. Kp_{10}: 111—113°. D^{21}: 0,9367. Wird bei kurzem Erwärmen mit Zink und Salzsäure in Copellidin zurückverwandelt. Beim Stehen des Hydrochlorids mit Natriumbisulfitlösung entsteht Copellidinsulfonsäure. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 128°.

XXXXIIa. Hydrazinoaldehyde.

Hydrazinoacetaldehyd $C_2H_6ON_2 = NH_2.NH.CH_2.CHO$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Hydrazinoacetal (s. u.) in 3 Thle. eiskalte Salzsäure (bei 0° gesättigt) (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 180). — Aeusserst unbeständig. — $C_2H_6ON_2.HCl$ (über H_2SO_4). Krystallpulver. Zersetzt sich heftig gegen 98°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in conc. Salzsäure, unlöslich in absolutem Alkohol. Phenylhydrazin erzeugt Glyoxalphenylosazon.

Hydrazinoacetal $C_6H_{16}O_2N_2 = NH_2.NH.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von Hydrazinhydrat (dargestellt aus 200 g des käuflichen Sulfates und 200 g Kali) in 700 ccm absolutem Alkohol mit 50 g Chloracetal 6 Stunden lang auf 115° bis 120° (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 178). Man destillirt den Alkohol ab, übersättigt den Rückstand mit möglichst wenig conc. Natronlauge und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung dunstet man ein und destillirt den mit Pottasche getrockneten Rückstand im Vacuum. — Oel. Kp_{13}: 90—100°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Schwer löslich in conc. Natronlauge. Reducirt Fehling'sche Lösung. Rauchende Salzsäure erzeugt Hydrazinoacetaldehyd. — Dioxalat $C_6H_{16}O_2N_2.C_2H_2O_4$ (bei 100°). Nadeln. Schmelzp.: 136° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Methylhydrazinoacetal - Jodmethylat, Acetalyldimethylhydrazoniumjodid $C_8H_{21}O_2N_2J = (C_2H_5O)_2CH.CH_2.N(NH_2)(CH_3)_2.J$. *B.* Man kocht 1 Stunde lang 5 Thle. Hydrazinoacetal mit 9 Thln. Holzgeist und 6 Thln. CH_3J, versetzt mit 2,2 Thln. gepulvertem Kali, schüttelt durch, setzt weitere 6 Thle. CH_3J zu und kocht noch 1 Stunde (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 2207). — Oel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{21}O_2N_2Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Blätter. Schmelzp.: ca. 165° (unter Zersetzung).

Verbindung $C_4H_{11}ON_2Cl = CHO.CH_2.N(CH_3)_2Cl.NH_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas unter Kühlung in die wässerige Lösung von Acetalyldimethylhydrazoniumchlorid (s. o.) (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 2208). — $(C_4H_{11}ON_2Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag.

XXXXIII. *Aminoketone (*S. 1230—1231*).

A. *Aminoderivate der Ketone $C_nH_{2n}O$ (*S. 1230—1231*).

I. *Aminoaceton $C_3H_7ON = CH_3.CO.CH_2.NH_2$ (*S. 1230*). *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 20 g Acetonylphtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1814) mit 140 ccm Salzsäure von 20% (Gabriel, Pinkus, *B.* **26**, 2198). Bei allmählichem Eintragen von Isonitrosoaceton (S. 503) in ein gekühltes Gemisch aus 45 g krystallisirtem $SnCl_2$ und 65 ccm Salzsäure (D: 1,19). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Isonitrosoaceton in 10 Thln. Wasser und 4 Thln. Eisessig mit 2 Thln. Zinkstaub (G., P.). Durch Reduction von Nitroaceton (S. 505) (Lucas, *B.* **32**, 3181). — In freiem Zustande sehr unbeständig. Reducirt Fehling'sche Lösung. Bei der Oxydation durch HgO, $HgCl_2$, rothes Blutlaugensalz, Kupfersalze, H_2O_2 u. s. w. entsteht Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 821) (G., D.R.P. 76086; *B.* **27** Ref., 928). Mit CNSH entsteht Methylimidazolyl-μ-Mercaptan (Hptw. Bd. IV, S. 518). Phenylhydrazin erzeugt Methylglyoxalosazon (Hptw. Bd. IV, S. 757). — $(C_3H_7ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Aminoacetonnatriumpikrat $C_3H_7ON.C_6H_3O_7N_3 + Na.C_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Kurze Säulen. Schmelzp.: 171—173° (G., P., *B.* **26**, 2201).

Dimethylaminoaceton $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2N.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Chloraceton (S. 502) in eine wässerige Lösung von Dimethylamin (S. 598) (von 30%) (Störmer, Dzimski, *B.* **28**, 2223). — Flüssig. Kp: 123°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. — $(C_5H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 176° (langsam erhitzt, unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_{11}ON.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 145—146°.

Oxim $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 99° (Störmer, Dzimski). Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol.

Trimethylacetonylammoniumhydroxyd $C_6H_{15}O_2N = CH_3.CO.CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *Chlorid (Koprinchlorid) $C_6H_{14}ONCl = (CH_3.CO.CH_2)N(CH_3)_3Cl$ (*S. 1230*). *B.* Durch Zusatz von Monochloraceton (berechnete Menge) zu einer 33%igen Lösung von Trimethylamin (S. 599) in absolutem Alkohol unter Abkühlung (E. Schmidt, *Ar.* **236**, 335, 338; Furnée, *Ar.* **236**, 343). Bewirkt centrale, vom Gehirn absteigende Narkose; in grossen Gaben wirkt es beim Frosch curareartig (H. Meyer). — *Platinsalz $(C_6H_{14}ONCl)_2$.

$PtCl_4$ Schmelzp.: 238—240°. — Bromid $C_6H_{14}ONBr = CH_3.CO.CH_2.N(CH_3)_3.Br$. *B.* Durch Einleiten von Trimethylamin in ätherische Bromacetonlösung (S. 502) (Brendler, Tafel, *B.* **31**, 2684). Nadeln (beim Verdunsten der conc., alkoholischen Lösung in einer Aether-Atmosphäre). Schmilzt bei 190° zu einer braunen Flüssigkeit, aus der bei 195° bis 200° ein gelbes Oel abdestillirt, unter Hinterlassung von Trimethylammoniumbromid. Leicht löslich in Alkohol; an der Luft zerfliesslich. — Jodid $C_6H_{14}ONJ$. Grosse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (Störmer, Dzimski). Unlöslich in Aether.

Oxim des Trimethylacetonylammoniumchlorids (Koprinoxim) $C_6H_{15}ON_2Cl = [CH_3.C(:NOH).CH_2]N(CH_3)_3Cl$ (E. Schmidt, *Ar.* **236**, 335; Furnée, *Ar.* **236**, 345). — Farblose Säulen. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; fast unlöslich in Aether. Wird mittels Natriumamalgam in alkoholischer, essigsaurer Lösung in Trimethylacetonylammoniumchlorid zurückgeführt. — Bleibt unverändert: bei Einwirkung (1 Stunde, Dampfbad) von Salzsäure von 25%, von conc., kalter Schwefelsäure, sowie bei Einwirkung (100°) von Acetylchlorid. Bildet Trimethylacetonylammoniumchlorid zurück: mittels rauchender Salzsäure, in der Kälte wie bei 150°, ferner mittels conc. Schwefelsäure bei 100° (5 bezw. 10 Minuten) und mittels Eisessig und Essigsäureanhydrid, mit Salzsäure gesättigt, bei 100°. Giebt eine Acetylverbindung durch Einwirkung von siedendem Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid im Dampfbade. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 150° unter theilweiser Verkohlung Trimethylamin. Giebt mit Benzoylchlorid im Dampfbade eine Benzoylverbindung. Liefert mit Phosphorpentachlorid ein Umlagerungsproduct, dessen Au-Salz bei 170—171°, dessen Pt-Salz bei 227° schmilzt. — $C_{12}H_{30}O_2N_4Cl_2.PtCl_4$ (gelbrothe Krystalle); Schmelzp.: 206°; wird beim Erwärmen in Lösung zersetzt. — $C_6H_{15}ON_2Cl.AuCl_3$. Gelbe, feine Nadeln; Schmelzp.: 170—171°; wird beim Umkrystallisiren zersetzt.

Acetylverbindung des Oxims $C_8H_{17}O_2N_2Cl = C_6H_{14}N_2O(CO.CH_3)Cl$. *B.* Aus dem Oxim sowohl mittels siedenden Acetylchlorids, als auch mittels Essigsäureanhydrids im Dampfbade (Furnée, *Ar.* **236**, 350). — Strahlig krystallinische Masse. — $C_6H_{14}N_2O(C_2H_3O)Cl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; Schmelzp.: 120—122°.

Trimethyl-Bromacetonylammoniumbromid $C_6H_{13}ONBr_2 = CH_2Br.CO.CH_2.N(CH_3)_3.Br$ (?). *B.* Durch Zufügen von Bromwasser zur wässerigen Lösung des Trimethylacetonylammoniumbromids und Zersetzen des hierbei ausfallenden rothgelben, krystallinischen Perbromids (Brendler, Tafel, *B.* **31**, 2685). — Zerfliessliche Krystallmasse aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen färbt sich die wässerige Lösung intensiv gelb und dann braun, während viel Trimethylamin entweicht.

Diäthylaminoaceton $C_7H_{15}ON = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol. Gew. Chloraceton in 2 Mol.-Gew., mit Aether verdünntes Diäthylamin (S. 602) (Störmer, Dzimski, *B.* **28**, 2226). — Flüssig. Kp: 155—156° (unter geringer Bräunung). Kp_{16}: 64°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. — $C_7H_{15}ON.HCl$. — $(C_7H_{15}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 176° (langsam erhitzt). — Golddoppelsalz. Oelig.

Oxim $C_7H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 49° (St., Dz.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dipropylaminoaceton $C_9H_{19}ON = CH_3.CO.CH_2.N(C_3H_7)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 21,7 g Chloraceton in 50 g Dipropylamin (S. 605), mit 1 Vol. Aether verdünnt (Störmer, Pogge, *B.* **29**, 867). — Kp: 188°. D^{14}: 0,8337. Mischbar mit Alkohol und Aether. Schwer löslich in Wasser. Reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. — $C_9H_{19}ON.HCl$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). — $(C_9H_{19}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. — $C_9H_{19}ON.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 95—96°. Schwer löslich in Wasser.

Oxim $C_9H_{20}ON_2 = (C_3H_7)_2N.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Oel (St., P., *B.* **29**, 868).

Methylpropylaminoaceton $C_7H_{15}ON = CH_3.CO.CH_2.N(CH_3).C_3H_7$. *B.* Durch Destillation der durch Entjoden von Methyldipropylacetonylammoniumjodid (s. u.) mit Ag_2O und Alkohol dargestellten Base (Störmer, Pogge, *B.* **29**, 869). — Kp: 129°. Mischbar mit Alkohol und Aether. — $(C_7H_{15}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether.

Methyldipropylacetonylammoniumjodid $C_9H_{19}ON.CH_3J$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (St., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisobutylaminoaceton $C_{11}H_{23}ON = CH_3.CO.CH_2.N(C_4H_9)_2$. *B.* Aus Chloraceton, (1/2 Vol.) Aether und Diisobutylamin (S. 609) (Störmer, Pogge, *B.* **29**, 869). — Kp: 206° bis 207°. D^{17}: 0,8735. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{11}H_{23}ON.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 276°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{23}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbbraunes Krystallmehl (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. — $C_{11}H_{23}ON.HCl.AuCl_3$.

Breite, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{11}H_{23}ON.HBr$. Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 279°. — $C_{11}H_{23}ON.HJ$. Glänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 281°.

Methylisobutylaminoaceton $C_8H_{17}ON = CH_3.CO.CH_2.N(CH_3).C_4H_9$. *B.* Analog dem Methylpropylaminoaceton (S. 692) (Störmer, Pogge, *B.* **29**, 871). — Kp: 154—155°. Mischbar mit Alkohol und Aether. — $(C_8H_{17}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 149—150°.

Methyldiisobutylacetonylammoniumjodid $C_{11}H_{23}ON.CH_3J$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 288° (St., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisoamylaminoaceton $C_{13}H_{27}ON = CH_3.CO.CH_2.N[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog dem Diisobutylaminoaceton (S. 692) (Störmer, Pogge, *B.* **29**, 871). — Kp: 219—220°. D^{17}: 0,8911. — $C_{13}H_{27}ON.HCl$. Blättchen (aus Salzsäure). Schmelzp.: oberhalb 290°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{27}ON.HBr$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 290°. — $C_{13}H_{27}ON.HJ$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: oberhalb 290°.

Oxim $C_{13}H_{28}ON_2 = CH_3.C(:N.OH).CH_2.N(C_5H_{11})_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). (Störmer, Pogge, *B.* **29**, 872). Schwer löslich in Aceton, Benzol und Ligroïn.

Methylisoamylaminoaceton $C_9H_{19}ON = CH_3.CO.CH_2.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylaminoaceton (S. 692) (Störmer, Pogge, *B.* **29**, 873). — Kp: 175—176°. — $(C_9H_{19}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 139—140°.

Methyldiisoamylacetonylammoniumjodid $C_{13}H_{27}ON.CH_3J$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: oberhalb 290° (St., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Triacetonylamintrioxim $C_9H_{18}O_3N_4 = N[CH_2.C(:N.OH).CH_3]_3$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Chloracetoxims (S. 547) unter Kühlung (Matthaiopoulos, *B.* **31**, 2396). — Krystallinische Masse aus warmem Wasser oder Alkohol, die bei 184,5° unter Bräunung schmilzt und sich bei 187° unter Gasentwickelung zersetzt. Riecht beim Verbrennen nach verbrannter Wolle. Ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Reducirt Ag-Lösung unter Spiegelbildung.

Jodmethylat $C_{10}H_{21}O_3N_4J = CH_3J.N[CH_2.C(:N.OH).CH_3]_3$. *B.* Durch längeres Kochen des Trioxims mit CH_3J (M.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 231° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine zerfliessliche, intensiv nach faulem Fleisch riechende Base.

Jodäthylat $C_{11}H_{23}O_3N_4J = C_2H_5J.N[CH_2.C(:N.OH).CH_3]_3$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen des Trioxims mit C_2H_5J (M.). — Krystalle aus Alkohol. Zersetzt sich bei 236°. Färbt sich nach einigen Tagen gelblich. Leicht löslich.

Diaminoaceton $C_3H_8ON_2 = NH_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 992 und Spl. I, S. 506.*

Aminoacetondiäthyldisulfon, Aminosulfonal $C_7H_{17}O_4NS_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.NH_2$. *B.* Phtalimidosulfonal (Spl. zu Bd. II, S. 1814) wird mit der 5-fachen Menge starker Salzsäure 3 Stunden auf 170° erhitzt (Posner, *B.* **32**, 1244). — Säulenförmige Krystalle von monoklinem Habitus. Schmelzp.: 94—96° (corr.). Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. — $C_7H_{17}O_4NS_2.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 190—191° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_7H_{17}O_4NS_2)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Säulen. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung).

Aminoacetondiamyldisulfon $C_{13}H_{29}O_4NS_2 = CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_2.NH_2$. *B.* Phtalimidoacetondiamylsulfon (Spl. zu Bd. II, S. 1814) wird mit der 2—3-fachen Menge starker Salzsäure 4 Stunden auf 175—180° erhitzt (P., Fahrenhorst, *B.* **32**, 2759). — Nadeln. Schmelzp.: 104—106°. Leicht löslich in allen Solventien, ausser Wasser. — $C_{13}H_{29}O_4NS_2.HCl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 85—88°. — $C_{26}H_{60}O_8N_2S_4.PtCl_6$. Gelbe Nadeln aus Salzsäure. Schmelzp.: 219—220°.

1a. Aminomethyläthylketon $C_4H_9ON = CH_3.CO.CH(NH_2).CH_3$ *s. Hptw. Bd. I, S. 996 und Spl. I, S. 507.*

2. *Aminoketone $C_5H_{11}ON$ (*S. 1231*).

2) ***Aminodiäthylketon, 2-Aminopentanon(3)*** $CH_3.CH(NH_2).CO.CH_2.CH_3$. *B.* Durch Reduction von Isonitrosodiäthylketon (S. 509) mit $SnCl_2$ + rauchender Salzsäure (Jänicke, *B.* **32**, 1095). — Zersetzt sich bei der Abscheidung aus seinen Salzen sofort unter Bildung von Dimethyldiäthylpyrazin. — Salze: $C_5H_{11}ON.HCl$. Hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 128°. — $(C_5H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, längliche Krystalle. Schmelzp.: 154°. — Pikrat $C_5H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Rhomboëder. Schmelzp.: 132°.

3) ***3-Aminopentanon(2)*** $CH_3.CO.CH(NH_2).CH_2.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 11,5 g Pentanon(2)-Oxim(3) (S. 508) in eine Lösung von 45 g festem $SnCl_2$ in 60 ccm Salzsäure (D: 1,19) (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2208). — Krystalle. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht zum Theil Dimethyldiäthylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 831). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit KCNO entsteht Methyläthylimidazolon $C_6H_{10}ON_2$. — $C_5H_{11}ON.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in Aether. — $(C_5H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. Schmelzp.: 184° (unter Schwärzung). Leicht löslich in Wasser.

4) ***2-Methyl-4-Aminobutanon(3), 1-Amino-3,3-Dimethylaceton*** $NH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4,4-Dimethyl-3-Ketopyrrolidon(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 49) mit Salzsäure auf 120° (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1201). — Oel. Verändert sich rasch. Reducirt rasch FEHLING'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Sublimat. Giebt mit Phenylhydrazin Isopropylglyoxalphenylosazon (Spl. zu Bd. IV, S. 759). — $C_5H_{11}ON.HCl$. Schuppen aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 165°.

Nitrosoiminobisdimethylaceton $C_{10}H_{18}O_3N_2 = NO.N[CH_2.CO.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf die wässerige Lösung des salzsauren Iminobisdimethylacetons, welches, neben salzsaurem 1-Amino-3,3-Dimethylaceton (s. o.), entsteht, wenn man die bei der Darstellung des 4,4-Dimethyl-3-Ketopyrrolidons(5) aus γ-Brom-α-Dimethylacetessigester (S. 244) und Ammoniak abfallende Mutterlauge mit Salzsäure bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung kocht (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1205). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser und Aether, weniger in Alkohol.

3. Aminoketone $C_6H_{13}ON$.

1) ***3-Aminohexanon(2)*** $CH_3.CO.CH(NH_2).C_3H_7$. *B.* Bei der Reduction von 10 g Isonitrosomethylbutylketon (S. 510) mit 40 g $SnCl_2$ und 50 ccm rauchender Salzsäure (D: 1,19) (KÜNNE, *B.* **28**, 2041). — $C_6H_{13}ON.HCl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Etwas zerflieslich. Unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur beim Erwärmen. Mit CNSK entsteht Propylmethylimidazolylmercaptan (Hptw. Bd. IV, S. 530). Beim Erwärmen mit wässeriger KCNO-Lösung entsteht Propylmethylimidazolon (Hptw. Bd. IV, S. 530). Mit Kalilauge und Sublimat entsteht Dimethyldipropylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 832). — $(C_6H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol), Schmelzp.: 163° unter Aufblähen. — Natriumdoppelpikrat $C_6H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3 + Na.C_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 118—119°.

2) ***6-Aminohexanon(2)*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. **6-Dimethylaminohexanon(2), Dimethylacetobutylamin** $C_8H_{17}ON = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Bromhexanon(2) (S. 510) und wässerigem $NH(CH_3)_2$ (S. 598) bei höchstens 30° (LIPP, *A.* **289**, 249). — Flüssig. Kp_{720}: 194—195° (i. D.). D^0: 0,8785. — $C_8H_{17}ON.HCl$. Zerfliesslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Pikrat $C_8H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen oder Prismen. Schmelzp.: 99—100°. Sehr wenig löslich in Aether.

Oxim $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N.C_4H_8.C(:N.OH).CH_3$. Oel. — $C_8H_{18}ON_2.HCl$. Blättrige, zerfliessliche Masse. Schmelzp.: 138—140° (LIPP, *A.* **289**, 252).

3) ***Diacetonamin, 2-Methyl-2-Aminopentanon(4)*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2NH_2$ *siehe Hptw. Bd. I, S. 980 u. Spl. I, S. 498.*

4. Aminoketone $C_8H_{17}ON$.

1) ***3-Aminooktanon(2)*** $C_5H_{11}.CH(NH_2).CO.CH_3$. Chlorhydrat $C_8H_{18}ONCl$. *B.* Bei der Reduction von Isonitrosohexylmethylketon (S. 512) mit $SnCl_2$ + HCl (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1515). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 110—112°. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. — Pikrat $C_8H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: ca. 85°.

2) ***2-Methyl-5-Aminoheptanon(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.CH_3$. Chlorhydrat $C_8H_{18}ONCl$. *B.* Bei der Reduction des Isoamylisonitrosoacetons (S. 512) mit $SnCl_2$ + HCl (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1519). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123° bis 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. — Pikrat $C_8H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Glänzende, gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 128—129°.

5. Triacetondiamin, 2,6-Dimethyl-2,6-Diaminoheptanon(4) $C_9H_{20}ON_2 = NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2NH_2$ s. *Hptw. Bd. I, S. 985 u. Spl. I, S. 501—502.*

B. Aminoderivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

I. Aminoketone C_5H_9ON.

1) ***2-Aminopenten(2)-on(4)*** $CH_3.CO.CH:C(NH_2).CH_3$ *und Derivate s. Hptw. Bd. I, S. 1016—1017 u. Spl. I, S. 531.*

2) ***3-Aminocyclopentanon(1)*** $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \cdot \\ CH(NH_2).CH_2 \end{matrix}\!\!>CO$. 3-Aminoheptachlorcyclopentanon(1) $C_5H_2ONCl_7$ = $\begin{matrix} Cl_2C - CCl_2 \\ | \\ (NH_2)ClC - CCl_2 \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Aus dem Aminopentachlorketo-r-Penten (S. 521) beim Sättigen der Lösung in Eisessig (10 Thle.) mit Chlor und Stehenlassen (10—12 Stunden) (ZINCKE, ROHDE, *A.* **299**, 376). — Stark glänzende Prismen von monoklinem Habitus aus Eisessig, besser aus Benzin. Schmelzp.: 72°. Kp_{30-33}: 165°. Leicht löslich; unlöslich in wässerigen Alkalien. Geruch schwach und charakteristisch. Sehr beständig. Wird durch Zinnchlorür zu Dichlordiketo-R-Penten (S. 538) reducirt.

2. 2-Amino-3-Methylpenten(2)-on(4) $C_6H_{11}ON = CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO.CH_3$ *siehe Hptw. Bd. I, S. 1019 u. Spl. I, S. 533.*

C. Derivat eines Ketons $C_nH_{2n-4}O$.

Aminopentachlorketo-R-Penten $\begin{matrix} Cl_2C.CCl_2 \\ \cdot \\ NH_2.C:CCl \end{matrix}\!\!>CO$ *s. Körper $C_5H_2Cl_5NO$ Hptw. Bd. I, S. 1011 u. Spl. I, S. 521.*

D. Aminoderivat eines Ketons $C_nH_{2n-4}O_2$.

Aminomethylenacetylaceton $C_6H_9O_2N = CH_3.CO.C(:CH.NH_2)CO.CH_3$. *B.* Aus Aethoxymethylenacetylaceton (ätherische Lösung; Eiskühlung) mittels alkoholischen Ammoniaks (CLAISEN, *A.* **297**, 65). — Glänzende Nadeln aus heissem Wasser; Prismen und Täfelchen aus siedendem Essigäther. Schmelzp.: 144°. Sehr wenig löslich in Aether. — Kupfersalz: amethystfarbener, krystallinischer Niederschlag; Schmelzp.: 218°; kaum löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_8H_{11}O_3N = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetylaceton mittels Acetamid bei 150—160° (CL.). — Farblose, glänzende Nadeln aus wenig heissem Essigäther. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in heissem Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge, in letzterer Lösung rasch zersetzt.

Carbaminomethylenacetylaceton $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.NH_2).CO.CH_3$. *B.* Aus Aethoxymethylenacetylaceton und Harnstoff bei 100—140° (CL.). — Weisse Nadeln und Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 187° unter Zersetzung und Gasentwickelung.

E. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-6}O_2$.

Pentachloramino-p-Diketo-R-Hexen $C_6H_2O_2NCl_5 = CO<\begin{matrix} C(NH_2):CCl \\ CCl_2 \quad CCl_2 \end{matrix}>CO$ *siehe Hptw. Bd. I, S. 1024.*

XXXXIIIa. Hydroxylaminoketone.

B. Aus $\alpha\beta$-ungesättigten, aliphatischen Ketonen entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin β-Oxaminoketone:

$$(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 + NH_2.OH = (CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.CO.CH_3;$$

aus $\alpha\beta$-ungesättigten, cyclischen Ketonen, deren Doppelbindung im Ring steht, werden durch Einwirkung von Hydroxylamin Oxaminooxime gebildet:

$$\begin{matrix} CH_2.(CH_3)C:CH \\ CH_2 \quad CH_2.CO \end{matrix} + 2NH_2.OH = \begin{matrix} CH_2.(CH_3)C(.NH.OH).CH_2 \\ CH_2 —— CH_2 — \quad C:N.OH \end{matrix} + H_2O$$

(Harries, *B.* **32**, 1317).

Hydroxylaminderivate des Aethylidenacetons $CH_3.CO.CH:CH.CH_3$ *s. S. 514, Z. 14 u. 8 v. u.*

Diacetonhydroxylamin $(CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.CO.CH_3$ *und andere Glieder dieser Gruppe sind als Hydroxylaminderivate der entsprechenden, ungesättigten Ketone auf S. 552 u. 554—556 aufgeführt.*

XXXXIV. *Säureamide (*S. 1231—1408*).

B. Die *Monochlorhydrate der Säureamide* bilden sich, wenn man die Lösung eines Nitrils in Eisessig mit Salzsäuregas in der Kälte sättigt: $CH_3.CN + C_2H_3O.OH + 2HCl = CH_3.CO.NH_2.HCl + C_2H_3OCl$ (Colson, *Bl.* [3] **17**, 57). — *Amide mit zwei Säureradicalen* erhält man durch Erhitzen von Säureanhydriden mit Senfölen (Kay, *B.* **26**, 2857): $C_3H_5NCS + (C_2H_3O)_2O = C_3H_5N(C_2H_3O)_2 + CSO$. Auch entstehen solche durch Erhitzen der Amide mit Säurechloriden auf 180° (K.): $C_6H_5.NH.C_2H_3O + C_2H_3OCl = C_6H_5N(C_2H_3O)_2 + HCl$. — *Amide der Isonitrososäuren* entstehen durch Auflösen von Nitrilen der Amidoxylsäuren in Vitriolöl: $C_2H_5.CH(NH.OH).CN + H_2SO_4 = C_2H_5.C(:N.OH).CO.NH_2 + H_2O + SO_2$ (v. Miller, Plöchl, *B.* **26**, 1550). — *Darst.* der Säureamide: Man lässt das aus der Säure und Phosphortrichlorid erhaltene Chlorid unter Kühlung mit Eis und Kochsalz in 25—28%iges wässeriges Ammoniak eintropfen, lässt — falls nöthig — über Nacht in der Kältemischung stehen und filtrirt das ausgeschiedene Amid ab. Wenn es sich um die Darstellung leicht löslicher Amide handelt, so lässt man bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten und zieht aus dem Rückstand (Amid + Salmiak) das Amid durch Alkohol aus (Aschan, *B.* **31**, 2346).

Manche Säureamide, auch cyclische, anscheinend besonders solche, die einen Benzolkern oder eine anderweitige dichte Atomgruppirung in ihrem Molekül enthalten, lassen sich in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Alkylaminen reduciren (Baillie, Tafel, *B.* **32**, 68). — Die *Reduction* zu Alkylaminen gelingt auch durch Behandlung mit Natrium in Amylalkohol (Guerbet, *C.* **1899** II, 703).

Einwirkung von Brom und Alkali auf Amide: Zur Erklärung der *Hofmann'schen Reaction (*Hptw. Bd. I, S. 1234, Z. 5 v. u.*) vgl auch: Freundler, *Bl.* [3] **17**, 421.

Die Säureamide bilden durch Austausch von Wasserstoff der Säureamidgruppe gegen Metallatome *Metallverbindungen.* Zur Constitution dieser Verbindungen vgl.: Hantzsch, *A.* **296**, 91. Ueber die elektrolytische Dissociation von Quecksilber-Amid- und Imid-Verbindungen s. Kieseritzky, *Ph. Ch.* **28**, 385.

Kryoskopische Untersuchungen über die Constitution der Säureamide und Säurethioamide: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 529.

Die *Hydroxamsäuren* werden durch salpetrige Säure in die entsprechende Carbonsäure und Hydroxylamin oder dessen Zersetzungsproducte aufgespalten (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 83).

B. *Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 1233—1249*).

I. *Ameisensäureamid, Formamid, Methanamid $CH_3ON = HCO.NH_2$ (*S. 1235-1236*). *B.* Aus CO und NH_3 durch dunkle elektrische Entladung (Losanitsch, Jovitschitsch, *B.* **30**, 138). Bei der Oxydation von Amidosäuren, Eiweiss, Milchsäure, Aepfelsäure u. s. w. durch Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung (Halsey, *H.* **25**, 325). — *Darst.* Formamid wird rein erhalten, wenn man wasserfreie Ameisensäure (S. 140) mit conc. Ammoniak neutralisirt, die Masse im trockenen Ammoniakstrome allmählich von 100° bis 180° erhitzt und schliesslich in einer NH_3-Atmosphäre unter $^1/_2$ mm Druck destillirt (Freer, Sherman, *Am.* **20**, 223). Man destillirt ein Gemenge von ameisensaurem Natrium und NH_4Cl im Vacuum (Verley, *Bl.* [3] **9**, 691). — Bei —1° weisse Krystallmasse von Nadeln. $Kp_{0,5}$: 85—95°. D^4: 1,16 (F., Sch.). $D^{14,1}_4$: 1,337. Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214; Eykman, *R.* **12**, 172. Mol. Verbrennungswärme: 134,9 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **52**, 60). Bei gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sich Formamid unter Bildung von NH_3, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff und H_2O. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt es in stürmischer Reaction reine Kohlensäure ohne Beimengung von Stickstoff (de Coninck, *C. r.* **128**, 504). Giebt bei der Reduction mit Natrium in trockener,

amylalkoholischer Lösung Methylamin (S. 596) (Guerbet, *Bl.* [3] **21**, 780). } Beim Zusammenschmelzen von Butyrchloral mit Formamid entstehen zwei Verbindungen $C_5H_8O_2NCl_3$} (Tarugi, *G.* **24** I, 233). Das β-Derivat schmilzt bei 132°, das α-Derivat erstarrt langsamer, schmilzt bei 125° und ist löslicher als das β-Derivat. Formamid liefert beim Destilliren mit o-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 702) Methenylaminophenol (Hptw. Bd. II, S. 705), beim Erhitzen mit 3,4-Toluylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 611) m-Tolimidazol (Hptw. Bd. IV, S. 876) (Niementowski, *B.* **30**, 3064). Verhalten im Thierkörper: Halsey, *H.* **25**, 334. — CHO.NHNa. *B.* Aus Formamid und Natriumäthylat (Freer, Sherman, *Am.* **18**, 580; **20**, 223). Durch Verreiben von Formamid mit Natriumamid unter Benzol und Kochen der Mischung (Titherley, *Soc.* **71**, 466). Krystallinisch. In trockenem Zustand beständig. Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen orangerothen Niederschlag. — CHO.NH.HgOH. Niederschlag (Fischer, Grützner, *B.* **27** Ref., 881). — $(CHO.NH.HgCl)_2.3HCl$. — CHO.NH.HgCl.HCl. — Silberformamid ist rein weiss, schwärzt sich leicht durch Licht und Wärme (F., Sh., *Am.* **20**, 223).

Dimethylformamid $C_3H_7ON = CHON(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von ameisensaurem Natrium mit trocknem, salzsaurem Dimethylamin (S. 598) (Verley, *Bl.* [3] **9**, 692). Bei der Destillation von Dimethyloxaminsäure (Hptw. Bd. I, S. 1362) (Franchimont, Rouffaer, *R.* **13**, 336). — Kp: 155°. D^{20}: 0,968 (V.). Bleibt bei —55° flüssig. Kp_{758}: 153° (i. D.). D^{15}: 0,9525 (Fr., R.). Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

* **Dimethylchlorformamid (Chlorid der Dimethylcarbamidsäure)** $C_3H_6ONCl = ClCO.N(CH_3)_2$ (*S. 1235*). *B.* Beim Eintröpfeln von Dimethylamin, gelöst in 20 Thln. Benzol, in mit $COCl_2$ gesättigtes Benzol (Michler, Escherich, *B.* **12**, 1162; Franchimont, Rouffaer, *R.* **13**, 333). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —33°. $Kp_{754,7}$: 167—167,5°. D^{15}: 1,174 (Fr., R.). Liefert mit Natrium Tetramethyloxamid. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Allylformamid $C_4H_7ON = CH_2:CH.CH_2.NH.COH$. Oel. Kp_{15}: 109°. D^0: 1,0078 (Clayton, *B.* **28**, 1666).

* **Chloralformamid** $C_3H_4O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CHO$ (*S. 1236*). *B.* Aus Chloral (S. 473) und Formamid (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 50586; *Frdl.* **II**, 324). — Krystalle. Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Glycerin und Aceton; löslich in Wasser. Geruch- und geschmacklos. Wird als Schlafmittel verwendet.

Thioformamid $CH_3NS = H.CS.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Formamid (A. W. Hofmann, *B.* **11**, 340). — Gelbes Oel (nicht analysirt). Giebt mit conc. KCN-Lösung Chrysean (Hptw. Bd. I, S. 1288) (Hellsing, *B.* **32**, 1497).

Thioformäthylamid $C_3H_7NS = CHS.NH.C_2H_5$. *B.* Aus $C_2H_5.NC$ (Hptw. Bd. I, S. 1483) und alkoholischem Schwefelwasserstoff bei 100° (Nef, *A.* **280**, 297). — Oel. Kp_{14}: 125°.

Dimethylthiocarbaminchlorid $C_3H_6NClS = ClCS.N(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 42° (Billeter, *B.* **26**, 1686). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Diäthylthiocarbaminchlorid $C_5H_{10}NClS = ClCS.N(C_2H_5)_2$. Prismen. Schmelzp.: 46,2—46,5°. Kp_{10}: 108° (B., *B.* **26**, 1686).

Dipropylthiocarbaminchlorid $C_7H_{14}NClS = ClCS.N(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp_{10}: 124,2° bis 124,3° (B., *B.* **26**, 1686).

Diisoamylthiocarbaminchlorid $C_{11}H_{22}NClS = ClCS.N(C_5H_{11})_2$. Flüssig. Kp_{16}: 165—170° (B., *B.*, **26**, 1686).

Formhydroxamsäure $CH_3O_2N = HCO.NH.OH$ bezw. $= HC(:NOH).OH$. *B.* Aus Hydroxylamin und Ameisensäureester (S. 141) in methylalkoholischer Lösung (Jones, *Am.* **20**, 27; Schröter, *B.* **31**, 2191). Ihre Aether H.CO.NH.OR entstehen durch Erhitzen von Ameisensäure mit α-alkylirten Hydroxylaminen (Nef, Biddle, *B.* **31**, 2721). — Glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, die bei 81—82° (J.) schmelzen und sich dann explosionsartig in Hydroxylamin und Kohlenoxyd zersetzen; dieselbe Zersetzung findet in Lösungsmitteln, z. B. Aceton, nach längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur statt (Biddle, *A.* **310**, 14). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung intensiv roth. — Natriumsalz $2(Na.CH_2O_2N).CH_3O_2N$. Nicht hygroskopisch; zersetzt sich allmählich unter Bildung von NH_3 und Na_2CO_3. — Kupfersalz $HC{<}^{N.O}_{O—}{>}Cu$. Grün.

Acetylformylchloridoxim $C_3H_4O_2NCl = CH_3.CO.ON:CHCl$. *B.* Aus Formhydroxamsäureacetat (aus Formhydroxamsäure und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur) und 1 Mol.-Gew. PCl_5 in der Kälte (Biddle, *A.* **310**, 17). — Sehr flüchtiges, penetrant riechendes Oel. Kp_{15}: 60—63°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt explosionsartige Zersetzung ein. Zersetzt sich beim Aufbewahren schon nach

kurzer Zeit, hält sich dagegen in ätherischer Lösung längere Zeit. Wird durch kaltes Wasser und verdünntes Alkalicarbonat nur langsam angegriffen. Setzt sich mit conc. wässeriger Lösung von 3—4 Mol.-Gew. $AgNO_3$ in der Kälte langsam zu Knallsilber (Hptw. Bd. I, S. 1458), Chlorsilber und Essigsäure um.

2. *Essigsäureamid, Acetamid, Aethanamid $C_2H_5ON = CH_3.CO.NH_2$ (*S. 1236—1244*). *Darst.* Durch Eintropfenlassen von Acetylchlorid in 28%iges, stark gekühltes, wässeriges Ammoniak, Eindunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und Extrahiren des Rückstandes mit absolutem Alkohol (ASCHAN, *B.* **31**, 2347).

S. 1236, Z. 11 v. o. hinter „Volhard, Privatmitth." schalte ein: „J. Schulze, J. pr. [2] 27, 514".

$D^{86,5}_4$: 0,9901 (EYKMAN, *R.* **12**, 172). Mol. Verbrennungswärme: 282,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). Mol. Brechungsvermögen: 24,16 (E.). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 784. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in langsamer Reaction reine CO_2 ohne Beimengung von Stickstoff (DE CONINCK, *C. r.* **128**, 504). Wird von conc., alkalischer Alkalihypochloritlösung unter Bildung von Stickstoff zersetzt (DE C., *C. r.* **126**, 907). Liefert bei der Einwirkung von Natrium in siedenden Amylalkohol Aethylamin (S. 600) (GUERBET, *Bl.* [3] **21**, 778). Beim Einleiten von NOCl in eine auf -10^0 abgekühlte Lösung von Acetamid in $CHCl_3$ fällt salzsaures Acetamid aus; bleibt aber Acetamid mit flüssigem NOCl stehen, so werden Essigsäure, Salzsäure und Stickstoff gebildet (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **67**, 489). Beim Erhitzen mit Chloraceton (S. 502) auf 115^0 entsteht $\alpha\gamma$-Dimethyloxazol (Hptw. Bd. IV, S. 70).

$C_2H_3O.NH.Na$. *B.* Durch Abdampfen der Lösung von Acetamid in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (BLACHER, *B.* **28**, 433). Durch Kochen von 20 g Natriumamid mit 30 g Acetamid in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 467). Sternförmige Aggregate kleiner, weisser Tafeln. Schmelzp.: 300—350°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen orangerothen Niederschlag. — $*C_4H_8O_2N_2.Hg = Hg(NH.CO.CH_3)_2$. Reagirt in wässeriger Lösung schwach basisch. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, *B.* **32**, 1358; vgl. HANTZSCH, *A.* **296**, 92. Die Lösung wird durch Zusatz der meisten Salze nach einiger Zeit dickflüssig und erstarrt dann bei genügender Concentration zu einer klaren Gallerte (KIESERITZKY, *Ph. Ch.* **28**, 422). Quecksilberacetamid liefert mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin: Acetamid, Stickstoff, Quecksilber und salpetrige Säure, mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin daneben noch Quecksilberchlorür. Quecksilberacetamid und Hydrazin liefern Acetamid, Stickstoff und Quecksilber. Bei der Einwirkung von Quecksilberacetamid auf β-Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) entstehen Nitrosobenzol (Hptw. Bd. II, S. 78) und Azoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334). Hydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1495) giebt Azobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1347) unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Acetamid (FORSTER, *Soc.* **73**, 783).

$(C_2H_5ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung) (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 111). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_2H_5ON.HBr$. Nadeln, erhalten durch Einleiten von HBr in eine Lösung von Acetamid in Alkohol und Aether (T.). Schmelzp.: 139,5°. — Oxalat $C_2H_5ON.C_2H_2O_4$. Rhombische (WYROUBOW, *A. ch.* [7] **5**, 117) Prismen (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_2H_5ON.2C_2H_2O_4$. Trikline (W.) Tafeln. Schmelzp.: 129° (T.). Löslich in 10 Thln. Wasser. — Tartrat $C_2H_5ON.C_4H_6O_6$. Monokline (W., *A. ch.* [7] **5**, 118) Tafeln. Schmelzp.: 130,5° (T.). Aeusserst löslich in Wasser. — Semitartrat $2C_2H_5ON.C_4H_6O_6$. Rhombische (W.) Prismen. Schmelzp.: ca. 225° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_2H_5ON.C_6H_3O_7N_3$. Kleine, rhombische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117,5° (T.).

*Acetbromamid $C_2H_4ONBr + H_2O = C_2H_3O.NHBr + H_2O$ (*S. 1237*). Liefert beim Kochen mit Natriummethylat NaBr und Methylcarbaminsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 1254) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 372).

Acetjodamid $C_2H_4ONJ = C_2H_3O.NHJ$. *B.* Aus Quecksilberacetamid und Jod (gelöst in Essigäther) (SELIWANOW, *B.* **26**, 987). — Nadeln. Wasser scheidet sofort Jod aus. Fällt aus angesäuerter Jodkaliumlösung 2 Atom-Gew. Jod.

*Methylacetamid $C_3H_7ON = C_2H_3O.NH.CH_3$ (*S. 1238*). Verbindet sich leicht mit C_2H_5J. — $C_2H_3O.NH.CH_3 + C_2H_5J$. Sehr zerfliessliche Nadeln (LACHMANN, *Am.* **18**, 607).

*Dimethylacetamid $C_4H_9ON = C_2H_3O.N(CH_3)_2$ (*S. 1238*). Spec. Gew., Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. — $C_4H_9ON.HCl$. *Darst.* Man leitet Salzsäure durch die Benzollösung des Amids (JATZUNSKY, *Ж.* **29**, 227; *C.* **1897** II, 409). Farblose, zerfliessliche, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_4H_9ON.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Zerfliessliche, rothe Krystalle. Im Exsiccator verwitternd. — $C_4H_9ON.HCl.AuCl_3 +$

$5H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 64°. Zersetzt sich bei 90° unter Au-Ausscheidung.

Propylacetamid $C_5H_{11}ON = C_2H_3O.NH.C_3H_7$. Flüssig. Kp: 222—225° (CHANCEL, *Bl.* [3] **11**, 935).

Nitrosopropylacetamid $C_5H_{10}O_2N_2 = C_2H_3O.N(NO).C_3H_7$. Flüssig. D^{15}: 1,035 (CH., *Bl.* [3] **13**, 125). Zerfällt von 100° an in Essigsäure, Propylen und Propylacetat.

Dipropylacetamid $C_8H_{17}ON = C_2H_3O.N(C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp: 209—210° (CH.).

$\beta\gamma$-Dibrompropylacetamid $C_5H_9ONBr_2 + H_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.NH.C_2H_3O + H_2O$. *B.* In eine Lösung von 50 g Allylacetamid (s. u.) in 150 g Tetrachlorkohlenstoff lässt man eine Lösung von 81 g Brom in 100 g CCl_4 einfliessen (CHIARI, *M.* **19**, 574). — Aus Essigäther farblose, silberglänzende Krystalle. Schmelzp.: 134°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Aether, sehr leicht in Wasser und Alkohol. Durch Kochen mit Wasser entsteht γ-Amino-$\alpha\beta$-Propylenglykol (S. 651). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht unter NH_3-Entwickelung ein basisches Oel $C_6H_{12}ON_2$ oder $C_6H_{11}O_2N$ (Kp_{16}: 112—113°).

Nitroso-i-Amylacetamid $C_7H_{14}O_2N_2 = C_5H_{11}N.(NO).CO.CH_3$. *B.* Aus i-Amylacetamid (Kp: 238°) und salpetriger Säure (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 879). — Gelbes Oel.

Undekylacetamid, 2-Acetaminoundekan $C_{13}H_{27}ON = C_2H_3O.NH.CH(CH_3).C_9H_{19}$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58° (PONZIO, *G.* **24** II, 279). Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol.

Allylacetamid $C_5H_9ON = CH_2:CH.CH_2.NH.CO.CH_3$. Dünnflüssige, schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 118—119° (CHIARI, *M.* **19**, 573). Kp_{13}: 109—112°. D^0: 0,9724. D^{15}: 0,9608 (CLAYTON, *B.* **28**, 1666). Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin entsteht 1,4-Dimethyl-N-Phenyldihydroglyoxalin (Hptw. Bd. IV, S. 490).

Camphelylacetamid $C_{11}H_{21}ON = C_2H_3O.NH.C_9H_{17}$. Schmelzp.: 82° (ERRERA, *G.* **23** II, 502). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Acetylaminopentamethylcyclopenten $C_{12}H_{21}ON = \begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH_2.C.CH_3\\ \quad | \qquad\quad /\!/ \\ (CH_3)_2C\ C.NH.CO.CH_3\end{array}$. *B.* Aus dem Oxim des Desoxymesityloxyds (S. 557) bei der Umlagerung mit conc. Salzsäure oder 15%iger Schwefelsäure (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 315). — Farbloses, campherartig riechendes Oel. Kp_{12}: 89—91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Pentamethylcyclopentenol (S. 88), Essigsäure und Ammoniak gespalten. — Chloroplatinat. Dicke Prismen. — Aurochlorat. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{21}ON.HJ$. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{21}ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 179—180°. Schwer löslich in Wasser.

***Aethenyläthylendiamin, Lysidin, Methylglyoxalidin, μ-Methylimidazolin** $C_4H_8N_2 = \begin{array}{l}CH_2-N\\ \;\vdots \qquad\quad \gg C.CH_3\\ CH_2.NH\end{array}$ (*S. 1238*). *B.* Bei vorsichtigem Destilliren von Aethylendiaminhydrochlorid (S. 625) mit ca. 2 Mol.-Gew. Natriumacetat (LADENBURG, *B.* **27**, 2952; D.R.P. 78020; *B.* **28** Ref., 199). Man übersättigt das Destillat mit verdünnter Salzsäure, dampft ein und entzieht dem Rückstand durch Alkohol das Lysidinsalz. — Schmelzp.: 105°. Kp: 195—198°. Zerfliesslich. Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht zuerst Acetdibenzoyläthylendiamin (Spl. zu Bd. II, S. 1170) und dann Aethylendibenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1169). Das Chlorhydrat liefert bei der Destillation Ammoniak und Acetonitril (Hptw. Bd. I, S. 1454). Nachweis im Harn als Acetdibenzoyläthylendiamin: LADENBURG, *B.* **28**, 3069. — $C_4H_8N_2.HCl.3HgCl_2$. Niederschlag. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 162—163° (L.). — Bitartrat $C_4H_8N_2.C_4H_6O_6$. Monokline Prismen (HARTMANN, *B.* **27**, 2955). — Harnsaures Salz $C_4H_8N_2.C_5H_4O_3N_4$. Trikline Prismen und Tafeln (H., *B.* **27**, 2953). Löslich bei 18° in ca. 6 Thln. Wasser.

Methylderivat $C_5H_{10}N_2 = C_4H_7N_2.CH_3$. Krystallmasse. Schmelzp.: 90° (LADENBURG, *B.* **27**, 2957). — $(C_5H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

***Diacetyldiäthylendiamin, Diacetylpiperazin** $C_8H_{14}O_2N_2 = C_4H_8N_2(CO.CH_3)_2$ (*S. 1238*). *B.* Beim Erhitzen von Piperazin (S. 628) mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 140—170° (HERZ, *B.* **30**, 1585). — Tafeln. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

***Diacetylpropylendiamin** $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3.CH(NH.C_2H_3O).CH_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 1238*). Kp_{18}: 190° (BAUMANN, *B.* **28**, 1178).

symm. **Diacetyl-(α-)-2,4-Diaminopentan** $C_9H_{18}O_2N_2 + H_2O = CH_3.CH(NH.CO.CH_3).CH_2.CH(NH.CO.CH_3).CH_3 + H_2O$. Prismen aus Wasser, die bei 115° sintern und bei 163° schmelzen. Schmelzp. der wasserfreien Verbindung: 168°. Löslich in 0,4 Thln. siedendem Wasser (HARRIES, HAGA, *B.* **32**, 1194).

cis(?)-1,3,5-Trimethyltetrahydropyrimidin $C_7H_{14}N_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_3.CH.NH\\CH_3.CH.N\end{matrix}>C.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen einer Mischung von salzsaurem α-2,4-Diaminopentan (S. 631) mit geschmolzenem Natriumacetat (HARRIES, HAGA, *B.* **32**, 1194). — Platten, die sehr hygroskopisch sind und begierig CO_2 absorbiren; sie sintern von 61° ab und schmelzen bei ca. 73°. Kp_{20}: etwas über 100°. — $C_7H_{14}N_2.HNO_3$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Aether.

trans(?)-Trimethyl-1,3,5-Tetrahydropyrimidin $C_7H_{14}N_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_3.CH——NH\\CH(CH_3).N\end{matrix}>C.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem β-2,4-Diaminopentan mit Natriumacetat (HARRIES, HAGA, *B.* **32**, 1198). — Sternförmige Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 102°. Sublimirt unter 20 mm Druck bei 60—80°. Sehr hygroskopisch. Erstarrt an der Luft zu einem Carbaminat. — $C_7H_{14}N_2.HNO_3$. Dünne Prismen aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 250° bis 251° unter Zersetzung.

Acetylsulfoacetamidinsäure $C_4H_8O_4N_2S + H_2O = CH_3.C<\begin{matrix}N.SO_3H\\NH.CO.CH_3\end{matrix} + H_2O$ *s. S. 663.*

1,3-Diacetaminocyclohexan $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_6H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol + Essigäther). Schmelzp.: 256° (MERLING, *A.* **278**, 38). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Essigäther.

Methenyltriacetamid $C_7H_{13}O_3N_3 = CH(NH.CO.CH_3)_3$ (*früher für Diacetylformamidin gehalten!*). *B.* Beim Kochen von salzsaurem Formamidin (S. 633) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **16**, 1660; **17**, 172; Imidoäther, S. 95). — Spiessige Prismen. Verflüchtigt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser.

Triacetylglyoxylimidin $C_8H_{11}O_3N_3 = CH_3.CO.N:CH.C(:N.CO.CH_3).NH.CO.CH_3$ (*früher als Triacetylformamidil bezeichnet!*). *B.* In geringer Menge neben viel Methenyltriacetamid (s. o.) beim Kochen von salzsaurem Formamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **17**, 172; Imidoäther, S. 95). — Glasglänzende, krustenförmig vereinigte Prismen. Schmelzp.: 224°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Acetyl-Diacetonguanidin $C_9H_{17}O_2N_3 = C_7H_{14}ON_3(CO.CH_3)$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen des Diacetonguanidins (S. 637) mit Essigsäureanhydrid (TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3169). — Büschelförmige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 157°.

* **μ-Methyloxazolin** $C_4H_7ON = \begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.N\end{matrix}>C.CH_3$ (*S. 1239*). *Darst.* Man kocht 6 g Bromäthylaminbromhydrat (S. 601) 3 Stunden lang mit 18 ccm Essigsäureanhydrid, destillirt das Anhydrid im Vacuum bei 60° ab, verdünnt den syrupösen Rückstand mit Wasser, übersättigt unter Kühlung mit Alkali und scheidet aus den ersten 4 ccm des Destillates die Base mit festem Kali ab (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 2495). — Dünnflüssiges Oel. $Kp_{757,5}$: 109,5—110,5° (i. D.). Mischbar mit Wasser. — $(C_4H_7ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, flache Stäbchen. Zersetzt sich bei 192°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_4H_7ON.HAuCl_4$. Citronengelbe, quadratische Täfelchen. Schmelzp.: 184—185°. — Pikrat $C_4H_7ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blätter. Schmelzp.: 157—158°. Geht beim Kochen mit Wasser in Aminoäthylacetatpikrat (S. 645, Z. 6 v. o.) über (GABRIEL, *B.* **22**, 2221).

$\beta\mu$-Dimethyloxazolin $C_5H_9ON = \begin{matrix}CH_3.CH.O\\CH_2.N\end{matrix}>C.CH_3$. *Darst.* Man kocht β-Brompropylaminbromhydrat (S. 604) 3 Stunden lang mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid, destillirt im Vacuum bei 60—90° die Essigsäure ab und behandelt den Rückstand mit conc. Kalilauge (UEDINCK, *B.* **32**, 975). — Leichtbewegliche Flüssigkeit von süsslich-pyridinartigem Geruch. Kp: 117—119° (i. D.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr flüchtig. Zieht aus der Luft Wasser an. Geht beim Eindampfen mit Salzsäure in β-Acetoxypropylamin (S. 649) über. — Pikrat $C_5H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Täfelchen. Schmelzp.: 114—115°. — $(C_5H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 188—190° unter Zersetzung. — $C_5H_9ON.HAuCl_4$. Nadeln.

Tetraacetyl-2-Methylol-2-Aminopropandiol $C_{12}H_{19}O_7N = (CH_3.CO_2.CH_2)_3C.NH.CO.CH_3$ s. S. 653.

Acetaminomethylenacetessigsäureäthylester $C_9H_{13}O_4N = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ s. S. 666.

Allyldiacetamid $C_7H_{11}O_2N = (C_2H_3O)_2N.C_3H_5$. *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen von 1 Thl. Allylsenföl (Hptw. Bd. I, S. 1283) mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (KAY, *B.* **26**, 2851). — Oel. Kp_{14}: 88—90°.

* **Chloracetamid** $C_2H_4ONCl = CH_2Cl.CO.NH_2$ (*S. 1240*). *Darst.* Durch 15 Minuten langes Schütteln unter Kühlung von 1 Vol. Chloressigester (S. 168) mit 2 Vol. conc. Ammoniak (SCHOLL, *B.* **29**, 2417). Mol. Verbrennungswärme: 242,63 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 526).

* **Dichloracetamid** $C_2H_3ONCl_2 = CHCl_2.CO.NH_2$ (*S. 1240*). *B.* Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Tetrachloracetondicarbonsäurediäthylester (S. 375), neben Dichlormalonsäureamid (DOOTSON, *Soc.* **75**, 171).

* **Trichloracetamid** $C_2H_2ONCl_3 = CCl_3.CO.NH_2$ (*S. 1240*). Mol. Verbrennungswärme: 165,9 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 527).

Fluordichloracetamid $C_2H_2ONCl_2Fl = CCl_2Fl.CO.NH_2$. Fettglänzende, prismatische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126,5. Kp: 215° (SWARTS, *Bl.* [3] **13**, 992).

* **Bromacetamid** $C_2H_4ONBr = CH_2Br.CO.NH_2$ (*S. 1241*). *Darst.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Benzollösung von Bromacetylbromid (Hptw. Bd. I, S. 478) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2311).

* **Dibromacetamid** $C_2H_3ONBr_2 = CHBr_2.CO.NH_2$ (*S. 1241*). *B.* Aus αα-Dibromacetessigester (S. 239) und conc. Ammoniak (CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1046). Aus Dibromtetronsäure (S. 290) und conc. Ammoniak (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 242). — Schmelzp.: 154—155° (W., SCHW.).

* **Tribromacetamid** $C_2H_2ONBr_3 = CBr_3.CO.NH_2$ (*S. 1241*). *B.* Durch 12-stdg. Stehen bei 0° von abgekühltem Tribromessigsäureäthylester (S. 173) mit überschichtetem, überschüssigem, wässerigem Ammoniak (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 99).

Fluordibromacetamid $C_2H_2ONBr_2Fl = CBr_2Fl.CONH_2$. *B.* Aus dem Aethylester der Säure (S. 173) durch conc., wässeriges Ammoniak (SWARTS, *C.* **1998** II, 703). — Prismen. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkokol und Aether.

* **Chlorbromacetamid** $C_2H_3ONClBr = CHClBr.CO.NH_2$ (*S. 1241*). *B.* Aus αα-Chlorbromacetessigester (S. 239) und conc. Ammoniak (CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1045). — Krystalle.

Fluorchlorbromacetamid $C_2H_2ONClBrFl = CClBrFl.CO.NH_2$. Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 131,5° (SWARTS, *Bl.* [3] **15**, 1135). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Methyldiglykolaminsäuremonamid $C_5H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von Methyldiglykolaminsäurenitril mit $Ba(OH)_2$ (ESCHWEILER, *A.* **279**, 43). Man erhält es rein durch Darstellung des Kupfersalzes. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. — $Cu(C_5H_9O_3N_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Säulen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Oximinoessigsäureacetamid $C_4H_7O_3N_3 = NH_2.CO.CH:N.O.CH_2.CO.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 214° (unter Zersetzung) (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 302). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

Methylisonitraminessigsäureamid $C_3H_7O_3N_3 = CH_3.O_2N_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der Methylisonitraminessigsäure (S. 673) durch conc., alkoholisches Ammoniak (SIELAFF, *A.* **300**, 130). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 142°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

* **Cyanacetamid** $C_3H_4ON_2 = CN.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1243*). *Darst.* Man vermischt bei 0° 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäureester (S. 677) mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak von 28%, kühlt auf —15° ab und saugt das Amid ab (HESSE, *Am.* **18**, 724). — Hexagonale Tafeln. Schmelzpunkt: 120°. Nicht destillirbar. Löslich in 6,5 Thln. kaltem Wasser, in 55 Thln. kaltem Alkohol. Einwirkung von Chloroform: ERRERA, *G.* **27** II, 412. Mit Furfurol entsteht Furfurcyanacrylsäureamid (Hptw. Bd. III, S. 711), mit Benzaldehyd α-Cyanzimmtsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1417), mit Nitrosodimethylanilin 4-Dimethylaminophenyl-μ-Cyanazomethincarbonsäureamid (Spl. zu Bd. IV, S. 594) (SACHS, *B.* **33**, 964). — $Na.C_3H_3ON_2$ (HESSE).

Dichlorcyanacetamid $C_3H_2ON_2Cl_2 = CCl_2(CN).CO.NH_2$. Monokline Tafeln. $D^{22,5}$: 2,116 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 401).

Dibromcyanacetamid $C_3H_2ON_2Br_2 = CBr_2(CN).CO.NH_2$. *B.* Aus Cyanacetamid, gelöst in kaltem Wasser, und Brom (HESSE, *Am.* **18**, 725). — Monokline Prismen (FELS, *Z. Kr.* **32**, 401). Schmelzp.: 120,5° (H.). D^{23}: 2,375 (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, sehr wenig in CS_2 und Ligroïn.

Cyannitrosoacetamid $C_3H_3O_2N_3 + H_2O$ = *Desoxyfulminursäure? Hptw. Bd. I, S. 1460 u. Spl. dazu.*

Cyannitroacetamid $C_3H_3O_3N_3$ = *Fulminursäure? Hptw. Bd. I, S. 1459* (s. Nef, *A.* **280**, 328).

* **Thioacetamid** $C_2H_5NS = CH_3.CS.NH_2$ (*S. 1243*). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 1533. Beim Erhitzen mit bromwasserstoffsaurem β-Bromäthylamin auf 90° entsteht μ-Methylthiazolin (S. 649). — $CuCl.4C_2H_5NS$. Prismen (Kurnakow, *Ж.* **25**, 613). — $PtCl_2.4C_2H_5NS$. Hellgelber, glänzender, krystallinischer Niederschlag (K.). — $PtCl_2.4C_2H_5NS.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag (K.).

* **Verbindungen von Acetamid mit Butyrchloral** $C_6H_{10}O_2NCl_3 = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).NH.C_2H_3O$ (*S. 1244*). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Butyrchloral (Hptw. Bd. I, S. 944) mit Acetamid entstehen zwei Verbindungen $C_6H_{10}O_2NCl_3$, die sich durch Alkohol von 45% trennen lassen (R. Schiff, *B.* **25**, 1690; Tarugi, *G.* **24** I, 230).

a) ***α-Derivat.*** Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in heissem Weingeist. Das durch Destillation mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) aus dieser Verbindung abgeschiedene Butyrchloral liefert mit Acetamid nur das α-Derivat $C_6H_{10}O_2NCl_3$ (Tarugi).

b) ***β-Derivat.*** Schmelzp.: 170°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Das daraus durch H_2SO_4 abgeschiedene Butyrchloral liefert mit Acetamid nur das β-Derivat.

Acetamidverbindungen von Zuckerarten s. S. 563—566.

* **Acethydroxamsäure** $C_2H_5O_2N = CH_3.C(:NOH).OH$ (*S. 1244*).

Chlorid, Acethydroximsäurechlorid $C_2H_4ONCl = CH_3.C(:NOH)Cl$. Das Chlorhydrat $CH_3.CCl(:NOH).HCl$ entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in die Lösung von Aethylnitrolsäure (S. 62) in absolutem Aether (Werner, Buss, *B.* **28**, 1282). — Schmelzp.: 141°. Zerfliesst an der Luft unter Zersetzung.

Carbäthoxyacethydroxamsäure $C_5H_9O_4N = CH_3.C(OH):N.O.CO_2.C_2H_5 = CH_3.CO.NH.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acethydroxamsäure und Chlorameisensäureester (S. 167) (Nef, *B.* **29**, 1221; Jones, *Am.* **20**, 24). — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanisonitrosoacethydroxamsäure $C_3H_3O_3N_3 + \frac{1}{2}H_2O = CN.C(N.OH).C(OH):N.OH + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Das Ammoniumsalz fällt aus beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Chlorformaldoxim (S. 490) mit conc. Ammoniak, bis das Gemisch stark nach Ammoniak riecht (Nef, *A.* **280**, 321). Man übergiesst das abgesogene Salz mit verdünnter Salzsäure und schüttelt 35 Mal mit Aether aus. — Würfel oder Prismen (aus Aether und wenig Ligroïn). Schmelzp.: 117—118° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blutroth gefärbt. Liefert mit überschüssigem Ammoniak Isofulminursäure, Fulminuramid (Hptw. Bd. I, S. 1460 u. Spl. dazu) und die Säure $C_3H_4O_3N_4$ (s. u.). Dieselben Producte entstehen beim Erhitzen der Säure mit Wasser. Wird von Salzsäure (D: 1,18) bei 100° zerlegt in CO_2, NH_3, NH_3O und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit conc. Kalilauge entsteht ein in Blättchen krystallisirendes Salz $K.C_3HO_4N_2 + H_2O$, das mit $FeCl_3$ eine blutrothe Färbung giebt. — $K_2.C_3HO_3N_3 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver. — $Ag.C_3H_2O_3N_3$. Gelbe, flache Prismen, erhalten aus der Säure und $AgNO_3$.

Säure $C_3H_4O_3N_4$ (?). *B.* Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure mit Wasser oder beim Versetzen derselben mit überschüssigem Ammoniak (Nef, *A.* **280**, 324; Ehrenberg, *J. pr.* [2] **30**, 59). — Syrup. Leicht löslich in Aether. — $NH_3.C_3H_4O_3N_4$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird durch $FeCl_3$ tief blutroth gefärbt.

* **Diacethydroxamsäure** $C_4H_7O_3N = CH_3.C(OH)(:NO.CO.CH_3)$ (*S. 1244*). Giebt beim Stehen in verdünnter, wässeriger Lösung mit ½ Mol.-Gew. Soda s-Dimethylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1298) (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 203).

3. * Propionamid $C_3H_7ON = CH_3.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1244—1246*). *B.* Durch Oxydation bei 32° von Propionitril (Hptw. Bd. I, S. 1462) mit H_2O_2 in schwach alkalischer Lösung (Deinert, *J. pr.* [2] **52**, 431). — *Darst.* Durch Eintropfenlassen von aus Propionsäure und PCl_3 gewonnenem Propionylchlorid in 35%iges, stark gekühltes wässeriges Ammoniak (Aschan, *B.* **31**, 2347). — $D^{76}{}_4$: 0,9565. Mol. Brechungsvermögen: 31,72 (Eykman, *R.* **12**, 172). Mol. Verbrennungswärme: 439,8 (Stohmann, *J. pr.* [2] **52**, 60). — Aus Natriumamid und Propionamid (Titherley, *Soc.* **71**, 467). Weisses Pulver. Leicht löslich in Alkohol.

Propionylhexahydroanilin $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}.NH.CO.C_2H_5$. *B.* Bei der Zerlegung des aus Hexahydropropiophenonoxim (S. 553) und PCl_5 entstehenden Chlorides mit Wasser (Scharvin, *B.* **30**, 2865). — Seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88°.

Dipropionyläthylendiamin $C_8H_{16}O_2N_2 = C_2H_6N_2(C_3H_5O)_2$. *B.* Entsteht neben Aethylglyoxalidin bei der Destillation von 10 g salzsaurem Aethylendiamin mit 18 g propionsaurem Natron (KLINGENSTEIN, *B.* **28**, 1175). — Schmelzp.: 160—162.

Dipropionyl-1,2-Propylendiamin $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3.CH(NH.C_3H_5O).CH_2.NH.C_3H_5O$. Schmelzp.: 165°. Kp_{56}: 190° (BAUMANN, *B.* **28**, 1178).

***Acetylpropionamid** $C_5H_9O_2N = C_2H_3O.NH.C_3H_5O$ (von COLBY und DODGE) (*S. 1245, Z. 21 v. o.*). Entsteht auch aus Propionamidin und Essigsäureanhydrid (PINNER, Imidoäther, S. 118). — Schmelzp.: 81—82°. Kp: 230—240° (P.).

α-Brompropionamid $C_3H_6ONBr = CH_3.CHBr.CO.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung von Brompropionylbromid (BISCHOFF, *B.* **30**, 2312). — Blättchen aus Benzol oder platte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123°. Ziemlich löslich in heissem Aether und Chloroform.

2,3-Dibrompropionamid $C_3H_5ONBr_2 = CH_2Br.CHBr.CO.NH_2$. *B.* Aus Propenamid (S. 706) und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 177). — Schmelzp.: 130—133°.

Oximinopropionamid, Isonitrosopropionsäureamid $C_3H_6O_2N_2 = CH_3.C(:N.OH).CO.NH_2$. *B.* Man lässt Acetaldoxim 2 Tage lang mit Blausäure stehen und behandelt das entstandene Additionsproduct mit Vitriolöl in der Kälte (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1551). Beim Einleiten unter Kühlung von Ammoniak in die Lösung von 1 Thl. Brenztraubensäureester und 2 Thln. NH_3O (HANTZSCH, URBAHN, *B.* **28**, 766). Beim Auflösen von Nitrosotetrinsäure in conc. Ammoniak, wie auch beim Erwärmen von α-Oximinopropioglykolsäure mit überschüssigem, conc. Ammoniak (WOLFF, *A.* **288**, 29). — Tafeln oder Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 178,5° (unter Zersetzung) (M., P.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt.

Methylisonitraminpropionsäureamid $C_4H_9O_3N_3 = CH_3.CH(CONH_2).N_2O_2.CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Ester (S. 673) durch conc. Ammoniak (SIELAFF, *A.* **300**, 132). — Schmelzp.: 150°.

***Cyanpropionamid** $C_4H_6ON_2$ (*S. 1245*).

b) ****3-Cyanpropionamid*** $CH_2(CN).CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1245*). *B.* Aus Aethylencyanid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DROUIN, *B.* **22** Ref., 297).

α-Dichlorthiopropionamid $C_3H_5NCl_2S = CH_3.CCl_2.CS.NH_2$. *B.* Aus α-Dichlorpropionitril und H_2S bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak in der Kälte (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **60**, 520). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 54° unter Zersetzung. In kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Zersetzt sich bald unter Bildung gelber, öliger Producte.

4. *Buttersäureamide C_4H_9ON (*S. 1246*).

1) ****Normalbutyramid, Butanamid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1246*). *Darst.* Durch Eintropfenlassen von aus Buttersäure und PCl_3 gewonnenem Butyrylchlorid in 28%iges, stark gekühltes, wässeriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2348). — Mol. Verbrennungswärme: 596,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60).

Dibutyryläthylendiamin $C_{10}H_{20}O_2N_2 = C_2H_4(NH.C_4H_7O)_2$. *B.* Entsteht neben Propylglyoxalidin bei der Destillation von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Aethylendiamin mit 2 Mol.-Gew. buttersaurem Natrium (KLINGENSTEIN, *B.* **28**, 1176). — Kp_{23}: ca. 230°.

α-Brombutyramid $C_4H_8ONBr = C_2H_5.CHBr.CO.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung von Brombutyrylbromid (BISCHOFF, *B.* **30**, 2313). — Farblose, durchsichtige Blättchen aus Benzol. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

α-Isonitrosobutyramid $C_4H_8O_2N_2 = CH_3.CH_2.C(:N.OH).CO.NH_2$. *B.* Bei 3—4tägigem Stehen von 1 Thl. α-Amidoxylbuttersäurenitril mit 5 Thln. Vitriolöl (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1550). Man giesst in Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 133—135°. Beim Kochen mit Natronlauge von 10% entsteht Isonitrosobuttersäure.

αβ-Diisonitrosobutyramid, Methylglyoximcarbonsäureamid $C_4H_7O_3N_3 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylglyoximcarbonsäureester mit conc. Ammoniak (im Rohr: 100°) (ERBSTEIN, *Ar.* **236**, 151). — Farblose Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Giebt mit siedender Natronlauge Oximinopropionsäure vom Schmelzp.: 177° und Methyloximinooxazolon.

Methylisonitraminbutyramid $C_5H_{11}O_3N_3 = C_2H_5.CH(CONH_2).N_2O_2.CH_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 126° (SIELAFF, *A.* **300**, 132).

* **2-Cyanbutyramid** $C_5H_8ON_2 = C_2H_5.CH(CN).CONH_2$ (*S. 1246*). *Darst.* Durch 24-stdg. Stehenlassen des rohen Aethylcyanessigesters (S. 679) mit starkem Ammoniak (HESSLER, *Am.* **22**, 170). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 113°. Kp_{24}: 180—190°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Ligroïn und Aether.

2) ****Isobutyramid, Methylpropanamid*** $(CH_3)_2CH.CO.NH_2$ (*S. 1246*). *Darst.* Durch Eintropfenlassen von aus Isobuttersäure und PCl_3 gewonnenem Isobutyrylchlorid in 28%iges, stark gekühltes, wässeriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2348). — Mol. Verbrennungswärme: 596,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60).

* **2-Bromisobutyramid** $C_4H_8ONBr = (CH_3)_2CBr.CONH_2$ (S. *1246*). *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung des Bromids (BISCHOFF, *B.* **30**, 2314). — Durchsichtige, schiefwinklige, farblose Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 148°.

2-N-Hydroxylaminoisobutyramid $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C(NH.OH).CO.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen des entsprechenden Nitrils mit 5—6 Thln. conc. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1552; MÜNCH, *B.* **29**, 63). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 114° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Aether. Zerfällt beim Eindampfen mit Salzsäure in Aceton, CO_2, NH_4Cl und wenig Hydroxylaminoisobuttersäure (S. 672). — $C_4H_{10}O_2N_2.HCl$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 210° (unter stürmischer Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

Azoisobutyramid $C_8H_{16}O_2N_4 + 2H_2O = [:N.(CH_3)_2C.CO.NH_2]_2 + 2H_2O$. *B.* Bei 3—4-wöchentlichem Stehen unter Umschütteln von 2 g Azoisobuttersäureäthylester (S. 676), gelöst in wenig Alkohol, mit conc. Ammoniak (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 36). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (unter Zersetzung). Krystallisirt aus Holzgeist in wasserfreien Tafeln und zersetzt sich dann bei 104°, ohne zu schmelzen.

Cyanisobutyramid $C_5H_8ON_2 = (CH_3)_2C(CN).CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Cyanacetamid (S. 701) mit Natriumäthylat und CH_3J (ERRERA, *G.* **26** I, 208). — Trikline (LA VALLE) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5. *Valeriansäureamide $C_5H_{11}ON$ (*S. 1246—1247*).

1) ****Normalvaleramid, Pentanamid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1246*).

2-Isonitrosovaleramid $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3.CH_2.CH_2.C(:N.OH).CO.NH_2$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von α-Amidoxylvaleriansäurenitril mit conc. Schwefelsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1555). — Nädelchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

2) ****Isovaleramid*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1247*). *Darst.* Durch Eintropfen von Isovalerylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 459) in 28%iges, stark gekühltes, wässeriges Ammoniak (vgl. ASCHAN, *B.* **31**, 2348). — Schmelzp.: 127—129°. Vol. Verbrennungswärme: 751,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60).

α-Bromisovaleramid $C_5H_{10}ONBr = (CH_3)_2CH.CHBr.CO.NH_2$. Farblose Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 133° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3236).

S. 1247, Z. 20 v. o. statt: „A. ***174****" lies: „A.* ***173****".*

6. *Capronsäureamide $C_6H_{13}ON$ (*S. 1247—1248*).

3) ****Isobutylacetamid, 2-Methylpentanamid(5)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1247*). *Darst.* Durch Eintropfen des entsprechenden Chlorids in Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2348).

2-Isonitrosoisobutylacetamid $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.C(:N.OH).CO.NH_2$. *B.* Beim Stehen von 2-Hydroxylaminocapronitril (Spl. zu Bd. I, S. 1466) mit 10 Thln. Vitriolöl (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1556). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 146—147°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

5) ****Diäthylacetamid, 3-Methylamidpentan*** $(C_2H_5)_2CH.CO.NH_2$ (*S. 1248*)

Cyandiäthylacetamid $C_7H_{12}ON_2 = (C_2H_5)_2C(CN).CO.NH_2$. *B.* Durch Kochen von Cyanacetamid (S. 701) mit Natriumäthylat und C_2H_5J (ERRERA, *G.* **26** I, 206). Aus Diäthylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) und wenig Natriumäthylat (HESSE, *Am.* **18**, 747). — Tafeln. Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

7. *Amide $C_7H_{15}ON$ (*S. 1248*).

1) ****Oenanthamid, Heptanamid*** $CH_3.(CH_2)_5.CO.NH_2$ (*S. 1248*). *Darst.* Durch Eintropfen des entsprechenden Chlorids (Hptw. Bd. I, S. 460) in Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2348). — $D^{112,2}{}_4$: 0,8489. Mol. Brechungsvermögen: 61,95 (EYKMAN, *R.* **12**, 173).

2) ***Methylisobutylacetamid, 2,4-Dimethylpentanamid(1)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH_2$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90° (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* **67**, 512). Aeusserst löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

8. *Amide $C_8H_{17}ON$ (*S. 1248*).

1) ****Normalcaprylsäureamid*** $CH_3.(CH_2)_6.CO.NH_2$ (*S. 1248*). *Darst.* Durch Eintropfen des Chlorids (S. 164) in Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2348). — Schmelzp.: 97—98°.

2-Isonitrosocaprylsäureamid $C_8H_{16}O_2N_2 = C_6H_{13}.C(:N.OH).CO.NH_2$. *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen von 1 Thl. α-Hydroxylaminocaprylsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1467) mit 4—5 Thln. Vitriolöl (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1558). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

3) ***Dipropylacetamid*** $(C_3H_7)_2CH.CO.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Dipropylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) mit Alkohol und Natrium (ERRERA, *G.* **26** II, 245). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Cyandipropylacetamid $C_9H_{16}ON_2 = (C_3H_7)_2C(CN).CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Cyanacetamid (S. 701) mit Natriumäthylat und Propylbromid (ERRERA, *G.* **26** I, 204). — Schmelzp.: 152—153°. Unlöslich in Ligroïn.

10. *Amide $C_{10}H_{21}ON$ (*S. 1249*).

1) ****Caprinsäureamid*** $C_{10}H_{21}ON = C_9H_{19}.CO.NH_2$ (*S. 1249*). *B.* Man lässt Caprinsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1467) 24 Stunden mit conc. Schwefelsäure stehen (EHESTÄDT, Dissert., Freiburg i. B., 1886, S. 23). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp: 108°.

S. 1249, Z. 2 v. o. statt: „Hofmann, A.“ lies: „Hofmann, B.“

2) ***Diisobutylacetamid*** $(C_4H_9)_2CH.CO.NH_2$. *B.* Durch Zusatz des entsprechenden Säurechlorids (S. 165) zu conc. wässerigem Ammoniak und Extraction mit Aether (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 63). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Petroleum.

3) ***Divaleriansäureamid*** (vgl. S. 158). Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (GUERBET, *C. r.* **128**, 1003).

4) ***Amid der Dekylsäure aus Menthonoxim*** (vgl. S. 158). Atlasglänzende Blättchen (aus siedendem Wasser oder Petroleumäther). Schmelzp.: 108—109°. Schwach rechts drehend (WALLACH, *A.* **296**, 128).

11. *Amide $C_{11}H_{23}ON$ (*S. 1249*).

2) ***Undekansäureamid*** $C_{11}H_{23}ON = C_{10}H_{21}.CO.NH_2$. *B.* Man lässt Undekannitril (Spl. zu Bd. I, S. 1467) 24 Stunden mit conc. Schwefelsäure stehen (EHESTÄDT, Dissert., Freiburg i. B., 1886). — Schmelzp.: 103°.

12. *Amide $C_{12}H_{25}ON$ (*S. 1249*).

1) ****Laurinsäureamid*** $C_{11}H_{23}.CO.NH_2$ (*S. 1249*). *Darst.* Man erhitzt Laurinsäureäthylester (S. 158) mit 33%igem Ammoniak 5—6 Stunden lang im Rohr auf 220° (EHESTÄDT, Dissert., Freiburg i. B., 1886). — Blättchen. Schmelzp.: 110°. $Kp_{12,5}$: 199—200° (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2840). Mol. Verbrennungswärme: 1849,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60).

2) ***Diisoamylacetamid*** $(C_5H_{11})_2CH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 115°. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol (FOURNIER, *C. r.* **128**, 1289).

14. *Myristinsäureamid $C_{14}H_{29}ON = C_{13}H_{27}.CO.NH_2$ (*S. 1249*).

Kp_{12}: 217° (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2840). Kp_0: 135—136° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1324). Mol. Verbrennungswärme: 2160,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60).

16. *Palmitinsäureamid $C_{16}H_{33}ON = C_{15}H_{31}.CO.NH_2$ (*S. 1249*).

Kp_{12}: 235—236° (nicht unzersetzt) (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2840). Kp_0: 152—153° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1324). Mol. Verbrennungswärme: 2472,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). Gleichzeitige Einwirkung von Brom und Natriummethylat auf die Lösung des Amids in Methylalkohol führt zum Pentadekylamincarbaminsäuremethylester (S. 713) (JEFFREYS, *B.* **30**, 899).

Palmitinsäurechloramid $C_{16}H_{32}ONCl = C_{15}H_{31}.CO.NHCl$. *B.* Bei der Einwirkung von mit Chlor gesättigter Na_2CO_3-Lösung auf die alkoholische Lösung von Palmitinsäure-

amid unter Eiskühlung (JEFFREYS, *B.* **30**, 899; *Am.* **22**, 18). — Schmelzp.: 70—71°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird von $NaOCH_3$ in Pentadekylcarbaminsäuremethylester übergeführt.

17. * Stearinsäureamid $C_{18}H_{37}ON = C_{17}H_{35}.CO.NH_2$ (*S. 1249*). *Darst.* Durch Eintropfen des Stearylchlorids (Hptw. Bd. I, S. 460) in Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2349). — Kp_{12}: 250—251° (nicht unzersetzt) (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2840). Kp_0: 168—169° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1324).

18. *Arachinsäureamid $C_{20}H_{41}ON = C_{19}H_{39}.CO.NH_2$ (*S. 1241*). Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (FILETI, PONZIO, *G.* **23** II, 391; BACZEWSKI, *M.* **17**, 545). Unlöslich in Aether und Ligroïn.

19. Behensäureamid $C_{22}H_{45}ON = C_{21}H_{43}.CO.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (FILETI, PONZIO, *G.* **23** II, 392).

20. Cerotinsäureamid $C_{26}H_{53}ON = C_{25}H_{51}.CO.NH_2$. Krystallkörner. Schmelzp.: 109° (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 208). Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol.

21. Melissinsäureamid $C_{30}H_{61}ON = C_{29}H_{59}.CO.NH_2$. Schmelzp.: 116° (MARIE).

C. * Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 1249—1250*).

1. Acryläureamid, Propenamid $C_3H_5ON = CH_2:CH.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine abgekühlte Benzollösung von Acrylsäurechlorid (S. 188) (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 175). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wandelt sich beim Erhitzen in eine polymere Modification (?) um.

Methylamid $C_4H_7ON = C_3H_3O.NH.CH_3$. Flüssig. Kp_{30}: 126—129°. D^0: 1,018. Kp: 220° (an der Luft, unter theilweiser Zersetzung) (MOUREU).

Aethylamid $C_5H_9ON = C_3H_3O.NH.C_2H_5$. Flüssig. Kp_{25}: 127—130°. D^0: 0,978 (M.).

Trichloracrylsäureamid $C_3H_2ONCl_3 = C_2Cl_3.CO.NH_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser (FRITSCH, *A.* **297**, 318).

2. * Crotonsäureamid, Buten(2)-Amid $C_4H_7ON = CH_3.CH:CH.CO.NH_2$ (*S. 1249*).

β-Chlorcrotonsäureamid C_4H_6ONCl. a) ***β-Chlorcrotonsäureamid*** $\begin{matrix} Cl.C.CH_3 \\ \cdot\cdot \\ H.C.CO.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Analog dem β-Chlorisocrotonsäureamid (s. u.) (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1667). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 99—101°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in 22 Thln. Wasser bei 15°.

b) ***β-Chlorisocrotonsäureamid*** $\begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ \cdot\cdot \\ H.C.CO.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Chlorisocrotonsäurechlorid (S. 191) und Ammoniak (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1666). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 109—110°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in 86 Thln. Wasser bei 15°. Beständig gegen verdünnte Säuren.

3. *Amide C_5H_9ON (*S. 1250*).

2) ****Allylacetamid, Penten(1)-Amid*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1250*). Weisse Blättchen. Schmelzp.: 94°. Kp_{770}: 230°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (HENRY, *C.* **1898** II, 663).

3) ****Tetramethylencarbonsäureamid*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO.NH_2$ (*S. 1250*). *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Hptw. Bd. I, S. 1515) und Ammoniak (PERKIN, *Soc.* **65**, 958). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 152—153°. Sublimirbar. Schwer löslich in Aether.

4. *Amide $C_7H_{13}ON$ (*S. 1250*).

1) ****Hexanaphtencarbonsäureamid, Amid der 1-Methylpentamethylen-***

carbonsäure(2) $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2 & — & CH_2 \\ & & \cdot \\ CH(CO.NH_2).CH_2\end{matrix}$ (*S. 1250*). *B.* Aus der Säure (S. 199) und Ammoniak in ätherischer Lösung bei 230—240° (MARKOWNIKOW, *A.* **307**, 370).

2) ***2-Methyl-Hexen(2)-Amid(6)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 2-Methylokten(2)-on(6)-Nitril(8) (Spl. zu Bd. I, S. 1476) (LÉSER, *C. r.* **128**, 372). — Krystalle. Schmelzp.: 85—86°.

3) ***Amid der Heptylensäure aus 1-Methylcyclohexanoxim(3)*** (s. S. 553) $C_6H_{11}CO.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68—70° (WALLACH, *A.* **309**, 9).

5. *Amide $C_8H_{15}ON$ (*S. 1250*).

1) ****Heptanaphtencarbonsäureamid*** (*S. 1250*). Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129° (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25** 648).

2) ***Suberancarbonsäureamid***, ***Cycloheptancarbonsäureamid*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2. \\ \cdot \\ CH_2.CH_2.\end{matrix}$ $\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>CH.CO.NH_2$. *B.* Durch Eintragen von Suberancarbonsäurechlorid (S. 201) in Ammoniak (BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2008). — Flache Nadeln aus viel Wasser. Schmelzp.: 194—195° (B., J.; vgl. auch B., *B.* **31**, 2244); 195° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 146; W., *B.* **31**, 2504). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

6. *Amide $C_9H_{17}ON$ (*S. 1250*).

2) ***Dihydro-cis-Campholytsäureamid.*** Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 161° (NOYES, *Am.* **18**, 689). Mit NaOBr entsteht die Base $C_8H_{15}.NH_2$ (Hptw. IV, 40).

7. *Amide $C_{10}H_{19}ON$ (*S. 1250*).

3) ***Citronellasäureamid*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch 5—6-stündiges Kochen von Citronellsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (TIEMANN, *B.* **31**, 2902). Aus der Säure (S. 204) durch Erhitzen des NH_4-Salzes (WALLACH, *A.* **296**, 125). — Blätter. Schmelzp.: 81,5—82,5° (T.); 82—83° (W.). Kp_{12}: 165—167°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Ligroïn. In ätherischer Lösung rechtsdrehend.

4) ***Menthonensäureamid*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO.NH_2$? (Formel des Citronellasäureamids, s. o.). *B.* Durch Kochen von Menthonitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit einer Lösung von Natriumalkoholat oder aus der Säure (S. 205) durch Erhitzen des NH_4-Salzes (WALLACH, *A.* **278**, 311; **296**, 125). — Blätter. Schmelzp.: 104—105°. Kp_{12}: 165—167°. In ätherischer Lösung rechtsdrehend.

5) ***Isocampholsäureamid.*** Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 116° (GUERBET, *Bl.* [3] **13**, 775). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. *Amide $C_{11}H_{21}ON$ (*S. 1250*).

2) ***Undekylensäureamid*** $C_{10}H_{19}.CO.NH_2$. *Darst.* Durch Eintropfen des entsprechenden Chlorids in conc., wässeriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2349). — Schmelzp.: 84,5° bis 85,5°. Riecht unangenehm.

9. *Oelsäureamid $C_{18}N_{35}ON = C_{71}H_{33}.CO.NH_2$ (*S. 1250*).

Darst. Durch Eintropfen des aus der Säure (S. 206) und PCl_3 gewonnenen Chlorids in conc. Ammoniak (ASCHAN, *B.* **31**, 2349). — Schwach glänzende Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 75—76°.

S. 1250, Z. 14 v. u. statt: „J. 1856“ lies: „J. 1855“.

*Elaïdinsäureamid $C_{17}H_{33}.CO.NH_2$ (*S. 1250*). *B.* Aus Elaïdinsäureanhydrid (S. 207) und trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung neben elaïdinsaurem Ammoniak (ALBITZKY, EMELJANOW, *Ж.* **31**, 106; *C.* **1899** I, 1070). — Schmelzp.: 93—94°.

D. *Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 1250—1251*).

2a. Amide $C_8H_{13}ON$.

1) ***Diallylacetamid*** $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CO.NH_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 230° bis 260° von diallylessigsaurem Ammoniak (dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in

die Lösung von Diallylessigsäure [S. 210] in absolutem Aether) (OBERREIT, *B.* **29**, 2005). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82,5°. Kp: 265°.

2) ***Suberencarbonsäureamid, Cyclohepten(1)-Carbonsäureamid(1)*** $\begin{matrix}CH_2.\\ \cdot\\ CH_2.\end{matrix}$ $\begin{matrix}CH_2.CH\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$>C.CO.NH$_2$. *Darst.* Man führt Chlorsuberancarbonsäure (S. 201) durch Kochen mit wässeriger Natronlauge in Suberencarbonsäure (S. 210) über, wandelt letztere durch PCl_5 in der Kälte in das Chlorid um und trägt dasselbe in conc., wässeriges Ammoniak ein (BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2007). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 126° (B., *B.* **32**, 706; BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 689; vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2506; **32**, 1638). Ziemlich leicht löslich in Aether.

Identisch hiermit ist das „Δ^1-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäureamid" von EINHORN und WILLSTÄTTER (*A.* **280**, 139), *s. Bd. II, S. 1130, Z. 4 v. u.*

Bromcycloheptencarbonsäureamid $C_8H_{12}ONBr = C_7H_{10}Br.CO.NH_2$. *B.* Aus der Bromcycloheptencarbonsäure (S. 210) vom Schmelzp.: 150—151° durch Einwirkung von PCl_5 und Umsetzung des Chlorids mit conc. Ammoniak (BUCHNER, *B.* **31**, 2246). — Nadeln aus Aether oder Wasser. Schmelzp.: 134—135°.

3) ***Suberencarbonsäureamide, Cycloheptencarbonsäureamide*** *siehe ferner: Bd. II, S. 1130, Z. 25—22 und Z. 18—17 v. u.*

2b. Amide $C_9H_{15}ON$.

1) ***Lauronolsäureamid.*** *B.* Aus dem Chlorid der Lauronolsäure (S. 211) und Ammoniak (ASCHAN, *Acta soc. scient. fennicae*, **XXI**, Nr. 5). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht schon an der Luft. Schmelzp.: 71—72°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

2) ***Isolauronolsäureamid.*** *B.* Aus Isolauronolsäurechlorid (S. 212) und wässerigem Ammoniak (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 230). Aus dem isomeren Amid (Schmelzp.: 90°) (s. u. Nr. 3) durch Kochen mit Salzsäure (FORSTER, *Soc.* **75**, 1148). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 129—130° (BL.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroleumäther. Wird von alkoholischer Kalilauge schwer verseift.

3) ***Amid*** $C_9H_{15}ON$ (Amid der Campholytsäure?). *B.* Das Nitril $C_9H_{13}N$, welches aus Campheroxim über die Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2NBr$ und $C_{10}H_{14}ONBr$ (Spl. zu Bd. III, S. 500) erhalten wird, wird 30 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht (FORSTER, *Soc.* **75**, 1148). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Isolauronolamid (s. o.) verwandelt. Von alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung kaum angegriffen.

4) ***γ-Lauronolsäureamid.*** Oel (NOYES, *B.* **28**, 553; *Am.* **17**, 433).

5) ***Camphoceensäureamid.*** *B.* Durch 2-stdg. Behandlung des Camphoceensäurenitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit alkoholischer Kalilauge (JAGELKI, *B.* **32**, 1506). — Grauweisse, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (Zersetzung).

3. *Amide $C_{10}H_{17}ON$ (*S. 1251*).

1) ****Campholensäureamid*** (*S. 1251*). a) ****α-Derivat (activ)*** (*S. 1251*). *B.* Bei 5-stdg. Kochen des α-Campholensäurenitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit alkoholischem Kali von 30% ({NÄGELI, *B.* **17**, 808}; BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 837; TIEMANN, *B.* **29**, 3009, 3013). — *Darst.* Durch Erhitzen von α-campholensaurem Ammoniak (S. 213) auf über 200° {GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* **17**, 2071}. Durch Verdunsten einer wässerigen Lösung von Campholenamidin (Hptw. Bd. IV, S. 533) (PINNER, Imidoäther, S. 200). — Blättchen. Schmelzp.: 125° (N.); 130° (P.). Destillirt nur in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und Essigester, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. Für eine alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D$: —4,4°. Wird durch conc. Mineralsäuren in das β-Amid (s. u.) umgewandelt. Bei vorsichtigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Isoaminocamphersulfat (Hptw. Bd. III, S. 496). Liefert bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit α-Aminocampholen (S. 622) (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 108). Absorbirt, in Benzol vertheilt, 2 Mol.-Gew. Jodwasserstoffgas, die gebildete Verbindung wird durch Soda wieder in HJ und das Amid zerlegt; bleibt aber das Hydrojodid 3 Tage an feuchter Luft stehen, so scheidet Soda Dihydrocampholenlacton (S. 250) ab.

b) ***β-Campholensäureamid (inactiv).*** *B.* Beim Behandeln des α-Amids (s. o.) mit conc. Mineralsäuren (TIEMANN, *B.* **28**, 1083, 2168; BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 837). Bei 2-stdg. Erhitzen von β-Campholensäurenitril mit alkoholischer Kalilauge von 30% (T., *B.* **30**, 245).

Bei mehrstündigem Erhitzen von β-campholensaurem Ammoniak im Rohr auf über 200° (T.). Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von neutralem, salzsaurem Isoaminocampher bis zum beginnenden Sieden (T.). Beim Kochen von Dihydrocampholenimid $C_{10}H_{17}ON$ (s. Spl. zu Bd. I, S. 1355) mit Alkalien (T., *B.* **30**, 329). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Inactiv. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht durch conc. Mineralsäuren schliesslich in Isoaminocampher über. Bildet bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit β-Aminocampholen (Blaise, Blanc, *C. r.* **129**, 107).

2) ***Fencholensäureamid.*** a) ***α-Fencholensäureamid.*** *B.* Bei 5-stdg. Kochen von Fencholensäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1469) mit alkoholischem Kali (Wallach, *A.* **259**, 330; vgl. Cockburn, *Soc.* **75**, 502). Beim Erhitzen von fencholensaurem Ammoniak (S. 214) im Rohr auf 210° (W., *A.* **284**, 334). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Addirt leicht Halogenwasserstoff (W., *A.* **300**, 308). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht β-Isofenchonoxim (Hpt. Bd. III, S. 506). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Dimethylmalonsäure. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entsteht Fencholensäure, Fencholenamin (Hptw. Bd. IV, S. 59) und Isofencholenalkohol (Hptw. Bd. III, S. 476).

b) ***β-Fencholensäureamid.*** *Darst.* Man erhitzt das Ammoniumsalz der β-Fencholensäure 5 Stunden lang im Rohr auf 180° (Cockburn, *Soc.* **75**, 505). — Krystallnadeln aus Petroleumäther und Alkohol. Schmelzp.: 86,5—87,5° (C.); 85—86° (Wallach, *C.* **1899** II, 1053). Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

3) ***Isogeraniumsäureamid.*** *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 170° von Isogeraniumsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit alkoholischem Kali erhielten Barbier und Bouveault (*Bl.* [3] **15**, 1003) zwei Amide, die man durch fractionirte Krystallisation aus Aether und Benzol trennt.

a) α-Derivat. Krystalle. Schmelzp.: 121°. Kp_{10}: 208°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

b) β-Derivat. Schmelzp.: 202°. Sublimirt sehr leicht. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol.

Nach Tiemann und Schmidt (*B.* **31**, 889) entsteht aus Isogeraniumsäurenitril durch tagelanges Erhitzen mit wässerigem Kali auf 150° zu 30—40% der Theorie ein sehr schwer weiter verseifbares Amid, welches aus Benzollösung in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp.: 201° krystallisirt.

4) ***Pulegensäureamid*** (vgl. S. 216). a) ***α-Pulegensäureamid.*** Nadeln. Schmelzpunkt: 121—122° (Wallach, *A.* **289**, 351). Leicht löslich in Aether und Alkohol.

b) ***β-Pulegensäureamid.*** Schmelzp.: 152° (W., *C.* **1898** I, 574).

E. *Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 1251—1344*).

I. *Amide der Kohlensäure (*S. 1251—1341*).

1. *Carbaminsäure, Aminoameisensäure $CH_3O_2N = NH_2.CO.OH$ (*S. 1251—1263*). Nachweis: Nolf, *H.* **23**, 505.

*$NH_4.CH_2O_2N$. Krystallmehl, welches an der Luft *nicht zerfliesst*, sondern sich zusammenballt und allmählich in Ammoniumcarbonat verwandelt (Mente). Verhalten von carbaminsaurem Ammoniak gegen Chlorcalcium: Nolf, *H.* **23**, 505. — *Ca-Salz. Wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Alkohol bei langsamer Krystallisation in charakteristischen Kreuzformen abgeschieden (N.).

Nitrocarbaminsäure $CH_2O_4N_2 = NH(NO_2).CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen unter Umrühren von 750 ccm auf 0° abgekühlter, methylalkoholischer Kalilauge (250 g KOH zu 1 Liter Holzgeist) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 25 g Nitrourethan-Ammonium (S. 711) in 100 ccm Wasser (Thiele, Lachman, *A.* **288**, 295). Man wäscht den nach 1 Stunde ausgeschiedenen Niederschlag mit Alkohol. — $K_2.CO_4N_2$. Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in sehr conc. Kalilauge. Zerfällt mit Wasser sofort unter Entwickelung von N_2O und wenig CO_2. Verdünnte Säuren bewirken Bildung von CO_2 und Nitramid.

Derivate der Carbhydroxamsäure $OH.NH.CO_2H$ (Oxyurethane) *s. S. 716.*

*Carbaminsäureester (Urethane, Carbamate) (*S. 1252*). *B.* Aus Säureamiden durch Einwirkung von Brom und Natriumalkoholat: $R.CO.NH_2 + Br_2 + 2NaO.CH_3 = R.NH.CO.O.CH_3 + 2NaBr + CH_3.OH$ (Jeffreys, *Am.* **22**, 19).

Die Urethane der einfachen Alkohole vom Aethylalkohol aufwärts zerfallen durch Einwirkung von salpetriger Säure derart, dass aus 2 Mol. Urethan 1 Mol. Alkohol, 1 Mol. Alkylen, $2CO_2$ und $2N_2$ entstehen (THIELE, DENT, *A.* **302**, 245, 266).

S. 1253, Z. 10 v. o. statt: „B. 7, 608" lies: „B. 7, 628".

***Methylester (Urethylan)** $C_2H_5O_2N = NH_2.CO_2.CH_3$ (*S. 1253*). *Darst.* Trockenes Ammoniak wird in eine Lösung von Chlorkohlensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 465) in Benzol eingeleitet (THIELE, DENT, *A.* **302**, 249 Anm.).

Nitrosoderivat $C_2H_4O_3N_2 = NO.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Reduction des NH_4-Salzes des entsprechenden Nitroesters (s. u.) mit Zinkstaub und Essigsäure (THIELE, DENT, *A.* **302**, 251). — Gelbe Nadeln (aus ätherischer Lösung mit Ligroïn gefällt). Schmelzp.: 61°, unter Zersetzung. Giebt bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure neben Methylschwefelsäure an gasförmigen Zersetzungsproducten nur CO und Stickstoff. — $NH_4.C_2H_3O_3N_2$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 105°, unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether. — $Ag.C_2H_3O_3N_2$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich an der Luft. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, schwer in Essigsäure.

Nitroderivat $C_2H_4O_4N_2 = NO_2.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Nitriren von Methylcarbamat mit Aethylnitrat (S. 120) und Schwefelsäure bei —5° bis —9° (THIELE, DENT, *A.* **302**, 249). — Farblose Tafeln oder monokline Prismen. Schmelzp.: 88°. Zersetzt sich bei 120—130°. — $NH_4.C_2H_3O_4N_2$. Farblose Nadeln (aus warmem Wasser). Spaltet beim Kochen mit Wasser Ammoniak ab. — $K.C_2H_3O_4N_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Hg(C_2H_3O_4N_2)_2$. Nädelchen (aus heissem Wasser). Sehr leicht löslich in Salzsäure, sehr wenig in Salpetersäure, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_2H_3O_4N_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

***Aethylester, Urethan** $C_3H_7O_2N = NH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1253*). *Darst.* Zu starker, alkoholischer Salzsäure giebt man langsam eine Lösung von Kaliumcyanat in der eben genügenden Menge warmen 50%igen Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, neutralisirt dann den Ueberschuss wässeriger Salzsäure mit $BaCO_3$, filtrirt, verjagt den grössten Theil des Alkohols durch Destillation, den Rest im Vacuum-Exsiccator und entzieht dem Rückstand das Urethan durch Aether (FOLIN, *Am.* **19**, 341). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 543. Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 397,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). Mit Brom und Soda entsteht die Verbindung $4(NBr_2.CO_2.C_2H_5) + NaBr$ (s. u.). Giebt, mit Phosgen auf 75° erhitzt, Chlorformylurethan $ClCO.NH.CO_2.C_2H_5$, welches nicht rein erhalten wurde, daneben Allophansäureester (S. 733) und Carbonyldiurethan (S. 715). Einwirkung von PCl_5 und von $POCl_3$: FOLIN, *Am.* **19**, 341. Beim Erhitzen mit $SOCl_2$ (und Benzol) auf 75° entsteht Allophansäureäthylester (SCHRÖTER, LEWINSKI, *B.* **26**, 2171). Beim Erhitzen mit Aminen $NH_2.R$ entstehen die Diäthylharnstoffe $CO(NH.R)_2$; die Reaction erfolgt meist — ausser bei orthosubstituirten aromatischen Aminen — glatt (MANUELLI, ROSELLINI, *G.* **29** II, 124). Verbindet sich mit ½ Mol.-Gew. Glyoxylsäure unter Austritt von Wasser. Verbindet sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Oxaläther unter Abspaltung von Alkohol.

Dibromcarbaminsäureäthylester $C_3H_5O_2NBr_2 = NBr_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Die Bromnatriumverbindung entsteht bei allmählichem Versetzen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Urethan und 4 At.-Gew. Brom mit Sodalösung (HANTZSCH, *B.* **27**, 1251). — Gelbrothes Oel. Beim Schütteln der Bromnatriumverbindung mit Natriumamalgam und Aether entsteht Bromäthylidendiurethan $CH_2Br.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ (S. 716). — $4(C_3H_5O_2NBr_2) + NaBr$. Sandige Krystallmasse. Schmelzp.: ca. 136° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe. Wird durch kalten Aether, CS_2 u. s. w. unter Abspaltung von NaBr zersetzt. — $4(C_3H_5O_2NBr_2) + KBr$.

Nitrosourethan $C_3H_6O_3N_2 = NH(NO).CO_2.C_2H_5$. Die Verbindung ist nach HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER (*B.* **32**, 1706) **Anti-Diazourethan (Carbäthoxyldiazohydrat)** $CO_2.(C_2H_5).N:N(OH)$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 6 g Zinkstaub in die Lösung von 10 g Nitrourethan-Ammonium (s. u.) in 4 g Eisessig und 150 ccm Wasser (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 304). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51—52° (unter Zersetzung, Bildung von Aldehyd). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist und Aceton, schwer in Ligroïn. Leitfähigkeit: H., SCH., E., *B.* **32**, 1706. Zerfällt mit Alkalien, in CO_2, N_2 und Alkohol. Zerfällt mit Säuren (vgl. auch THIELE, DENT, *A.* **302**, 247, 255), wie auch beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2, N_2, C_2H_4, H_2O und Alkohol, nebenbei entstehen wenig salpetrige Säure und Urethan. Liefert bei der Reduction Hydrazincarbonsäureester (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ verdünnter Essigsäure) entsteht Nitrourethan. NH_3 erzeugt Urethan. Liefert beim Stehen mit Anilin Phenylurethan (Hptw. Bd. II, S. 371). Beim Verseifen mit überschüssiger, methylalkoholischer Kalilauge entsteht eine äusserst explosive Verbindung (nitrocarbaminsaures Kalium?). — $Ag.C_3H_5O_3N_2$. Gelber Niederschlag.

N- und O-Methyläther *siehe unter Methylcarbaminsäure (S. 712).*

Nitrourethan $C_3H_6O_4N_2 = NO_2.NH.CO_2.C_2H_5 = N\langle{}^{O}_{O}\rangle NH.CO_2.C_2H_5$ (Brühl, *Ph. Ch.* **26**, 55). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. HNO_3 in eine Lösung von Urethan in Vitriolöl (Lachman, Thiele, *B.* **27**, 1520). Man giesst auf Eis, neutralisirt nahezu und extrahirt mit Aether. Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt. — Beim Eintragen unterhalb —5° von 110 g Aethylnitrat (S. 120) in die, unter Kühlung und Umrühren bereitete Lösung von 100 g gepulvertem Urethan in 500 ccm reiner, conc. Schwefelsäure (Th., L., *A.* **288**, 287). Man lässt $^3/_4$ Stunde bei unterhalb —5° stehen, giesst unter Umrühren auf $1^1/_2$—2 kg Eis, schüttelt 4 Mal mit je $^1/_2$ L. Aether aus und leitet in die auf 3—4 L. verdünnte und getrocknete Lösung NH_3 ein. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Aether ausgeschüttelt. — Blätter (aus Ligroïn). Grosse Tafeln (aus Aether + viel Ligroïn). Schmelzp.: 64°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Refraction und Dispersion in Lösungen: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 55. Elektrische Leitfähigkeit K bei 20°: 0,0483; Aenderung bei wechselnder Temperatur: Bauer, *Ph. Ch.* **23**, 409; *A.* **296**, 98. Bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht Hydrazincarbonsäureäthylester (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Löst man das Nitrourethan in conc. Schwefelsäure und sorgt durch Zugabe eines nitrirbaren Körpers (Acettoluid) für Bindung der freiwerdenden Salpetersäure, so erfolgt fast quantitative Spaltung in Salpetersäure und Urethan (Th., *A.* **296**, 108 Anm.). Ueberschüssige Alkalien spalten N_2O ab. Geht bei mehrtägigem Stehen mit conc. Ammoniak in Urethan über. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Phenylurethan (Hptw. Bd. II, S. 371). Beim Behandeln des Silbersalzes mit CH_3J und Aether entsteht Nitromethylurethan (S. 712), mit CH_3J und Alkohol dagegen wird Nitrourethan zurückgebildet. Wird von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) quantitativ in Nitromethylurethan übergeführt (Heinke, *B.* **31**, 1395, 1397). — $NH_4.C_3H_5O_4N_2$. Grosse Prismen. Schmelzp.: 183°. — $K.C_3H_5O_4N_2$. Grosse Prismen. — $Hg(C_3H_5O_4N_2)_2$. Niederschlag. — $Ag.C_3H_5O_4N_2$ (bei 80°). Mikroskopische Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Propylester** $C_4H_9O_2N = NH_2.CO_2.C_3H_7$ (*S. 1253*). a) ****Normalpropylester (*S. 1253*). Schmelzp.: 60°. Kp_{711}: 193° (Thiele, Dent, *A.* **302**, 268).

b) ****Isopropylester*** (*S. 1253*). Schmelzp.: 92—93° (Th., D., *A.* **302**, 269).

***Isobutylester** $C_5H_{11}O_2N = NH_2.CO_2.C_4H_9$ (*S. 1253*). Schmelzp.: 67° (Pinner, Imidoäther S. 44); 61° (Thiele, Dent, *A.* **302**, 279).

***Allylester** $C_4H_7O_2N = NH_2.CO_2.C_3H_5$ (*S. 1254*). Giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure Allylalkohol, aber kein Allen (Th., D., *A.* **302**, 249, 271).

Carbaminsäureester mit Resten von Oxysäuren.

Nitrocarbamat der Glykolsäure $C_3H_4O_6N_2 = NO_2.NH.CO.O.CH_2.CO_2H$. Kaliumsalz $K_2.C_3H_2O_6N_2$. Weisse Nädelchen (Thiele, Dent, *A.* **302**, 264).

Carbamat des Glykolsäureäthylesters $C_5H_9O_4N = NH_2.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Grosse, derbe Prismen. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn (Thiele, Dent, *A.* **302**, 263).

Nitrocarbamat des Glykolsäureäthylesters $C_5H_8O_6N_2 = NO_2.NH.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Farblose Blättchen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn (Thiele, Dent, *A.* **302**, 263). — $Ag.C_5H_7O_6N_2$. Kleine Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Ammoniak und Essigsäure.

Carbamat des Milchsäureäthylesters $C_6H_{11}O_4N = NH_2.CO.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Dünne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 65,5°. Leicht löslich in Aether, Wasser und Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn (Thiele, Dent, *A.* **302**, 265).

Nitrocarbamat des Milchsäureäthylesters $C_6H_{10}O_6N_2 = NO_2.NH.CO_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Farblose, monosymmetrische Tafeln. Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser, unlöslich in Ligroïn (Thiele, Dent, *A.* **302**, 266). — $Ag.C_6H_9O_6N_2 + H_2O$. Grosse Prismen. Zersetzung bei 50°. Explodirt bei raschem Erhitzen.

***Carbaminsäurechlorid, Harnstoffchlorid** $CH_2ONCl = NH_2.CO.Cl$ (*S. 1254*). *Darst.* Aus Ammoniak und Chlorkohlenoxyd (S. 219) bei ca. 400° (Rupe, Labhard, *B.* **33**, 236 Anm.). — Einwirkung auf β-acylirte Hydrazine: R., L.

***Methylcarbaminsäure** $C_2H_5O_2N = CH_3.NH.CO_2H$ (*S. 1254*).

***Nitrosoderivat des Methylesters** $C_3H_6O_3N_2 = CH_3.N(NO).CO_2.CH_3$ (*S. 1254*). *Darst.* Beim Einleiten unter Kühlung von NO_2-Dämpfen (aus HNO_3 und As_2O_3) in, mit dem gleichen Vol. Aether verdünnten Methylcarbaminsäuremethylester (v. Pechmann, *B.* **28**, 856). — Giftig.

* **Nitrosoderivat des Aethylesters, Nitrosomethylurethan, N-Methyläther des Nitrosourethans** $C_4H_8O_3N_2 = CH_3.N(NO).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1254*). Constitution: $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5.O.CO\end{matrix}\!>N:N$? (with O bridging N:N) (Brühl, Scholl, *Ph. Ch.* **25**, 604). Nitrosomethylurethan zeigt ein den Diazokörpern, speciell dem Diazomethan ähnliches Verhalten und kann zur Einführung von CH_3-Gruppen dienen (Bamberger, *B.* **30**, 372, 816 Anm.). Durch Einwirkung von Alkali entsteht Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) neben anderen Körpern, vgl.: v. Pechmann, *B.* **31**, 2640.

O-Methyläther des Nitrosourethans. Diazourethanmethyläther $C_4H_8O_3N_2 = CO_2(C_2H_5).N:N.OCH_3$. *B.* Antidiazourethan-Silber (S. 710) wird mit Aether überschichtet und mit Jodmethyl geschüttelt. Der Aether wird in der Kälte verdunstet (Hantzsch, Schümann, Engler, *B.* **32**, 1708). — Gelbes Oel von scharfem Geruch. Mischbar mit organischen Flüssigkeiten, nicht mit Wasser. Wird von Wasser leicht zersetzt. Kp_{25}: 84° (zuweilen unter Explosion).

Nitromethylurethan $C_4H_8O_4N_2 = NO_2.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von ätherischem Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Nitrourethan (S. 711) (Heinke, *B.* **31**, 1395, 1397). Bei 8-stdg. Stehen von, mit 4 g CH_3J und 25 ccm Aether verriebenem Nitrourethan-Silber (5 g) (Thiele, Lachman, *A.* **288**, 291). — Oel. Mit NH_3-Gas und Aether entsteht Methylnitramin-Ammonium (S. 597). Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Dimethylcarbaminsäurechlorid $C_3H_6ONCl = (CH_3)_2N.CO.Cl$. *B.* Aus salzsaurem Dimethylamin (S. 598) und $COCl_2$ bei höherer Temperatur (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 85). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 165°. Ist gegen Wasser und Alkalien in der Kälte ziemlich beständig. Durch Hydroxylamin entsteht in wässeriger Lösung Dimethyloxyharnstoff (S. 728).

Nitrosoäthylurethan $C_5H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\,N(NO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Wie die Methylverbindung (s. o.) (v. Pechmann, *B.* **31**, 2643). — Lachsfarbiges Oel. Kp_{36}: 86°. Kp_{42}: 90°. $D^{15}{}_{15}$: 1,0735. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373. Aus der spectrometrischen Untersuchung ergiebt sich nach Brühl (*B.* **30**, 818), dass die Verbindung nicht eine den Nitrosaminen analoge Constitution besitzen kann, sondern ihr vermuthlich eine diazoartige Structur zukommt. Liefert beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge Diazoäthan (Spl. zu Bd. I, S. 1491), neben anderen Producten. Bei der Einwirkung von Benzylamin entsteht unter Stickstoffentwickelung Benzylurethan (Spl. zu Bd. II, S. 525).

Diäthylcarbaminsäurechlorid $C_5H_{10}ONCl = (C_2H_5)_2N.CO.Cl$. *B.* Aus $COCl_2$ (S. 219) und Diäthylaminchlorhydrat (S. 602) bei höherer Temperatur (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 90). — Flüssig. Kp: 186°.

* **Oxäthylcarbaminsäureanhydrid** $C_3H_5O_2N = \begin{matrix}CH_2-O\\ \vdots \\ CH_2.NH\end{matrix}\!>CO$ (*S. 1255*). *Darst.* Man löst 14 g 2-Bromäthylaminbromhydrat (S. 601) in 150 ccm Wasser, fügt 15 g $NaHCO_3$ hinzu und erwärmt unter Umrühren auf 40—60° (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 2494). — Wird von Anilin in Aethylenphenylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 378) übergeführt.

Morpholinurethan $C_7H_{13}O_3N = O\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!>\!N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Morpholin (S. 647) und Chlorameisensäureester (S. 167) in ätherischer Lösung (Knorr, *A.* **301**, 7). — Oel. Kp_{746}: 220—221°.

Butylcarbaminsäure $C_5H_{11}O_2N = C_4H_9.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_6H_{13}O_2N = C_5H_{10}NO_2.CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäureester (S. 167), Butylamin (S. 606) und Kalilauge bei 0° (v. Erp, *R.* **14**, 18). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —18,5° bis —17,5°. Kp_{15}: 92°. D^{15}: 0,974. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Butylnitrocarbaminsäuremethylester $C_6H_{12}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen bei 0° von 50 g des obigen Esters in 5 Thle. höchst conc. Salpetersäure (v. Erp, *R.* **14**, 21). Man fällt durch Eis und Sodakrystalle. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —35,25° bis —34,25°. D^{15}: 1,149. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl.

Butylcarbaminsäureäthylester $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —22,5° bis —21,5°. Kp_{15}: 100°. D^{15}: 0,951 (v. Erp). Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl.

Butylnitrocarbaminsäureäthylester $C_7H_{14}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Erstarrt nicht bei —70° (v. Erp, *R.* **14**, 22). D^{15}: 1,1055. Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl.

Sec. Butylcarbaminsäure $C_2H_5.CH(CH_3).NH.CO_2H$. **Methylester** $C_6H_{13}O_2N = C_5H_{10}NO_2.CH_3$. Erstarrt nicht bei -70^0. Kp_{16}: 83^0. D^{15}: 0,972 (v. ERP, *R.* **14**, 18). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Sec. Butylnitrocarbaminsäuremethylester $C_6H_{12}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.CH_3$. Erstarrt nicht bei -70^0. D^{15}: 1,1355 (v. ERP, *R.* **14**, 23). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Sec. Butylcarbaminsäureäthylester $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei -14^0 bis -13^0. Kp_{15}: $89,8^0$. D^{15}: 0,9495 (v. ERP, *R.* **14**, 19). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Sec. Butylnitrocarbaminsäureäthylester $C_7H_{14}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Erstarrt nicht bei -70^0. D^{15}: 1,094 (v. ERP, *R.* **14**, 24). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Isobutylcarbaminsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_6H_{13}O_2N = C_5H_{10}NO_2.CH_3$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei $-23,5^0$ bis -21^0. Kp_{18}: 89^0. D^{15}: 0,9695 (v. ERP, *R.* **14**, 19). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Isobutylnitrocarbaminsäuremethylester $C_6H_{12}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.CH_3$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei $+2^0$. D^{15}: 1,144 (v. ERP, *R.* **14**, 24). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Isobutylcarbaminsäureäthylester $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$. Erstarrt nicht bei -65^0. Kp_{17}: 96^0. D^{15}: 0,9465 (v. ERP, *R.* **14**, 20). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Isobutylnitrocarbaminsäureäthylester $C_7H_{14}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Erstarrt nicht bei -75^0. D^{15}: 1,101 (v. ERP, *R.* **14**, 25). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Tertiärbutylcarbaminsäure $(CH_3)_3C.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_6H_{13}O_2N = C_5H_{10}NO_2.CH_3$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei $-27,75^0$ bis $-26,75^0$. Kp_{17}: $63,3^0$. D^{15}: 0,966 (v. ERP, *R.* **14**, 20).

Aethylester $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei $20,5-22^0$. Kp_{16}: 72^0. D^{15}: 0,943 (v. ERP).

Hexylcarbaminsäure $C_7H_{15}O_2N = C_6H_{13}.NH.CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{19}O_2N = C_7H_{14}NO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: $232-234^0$. D^{15}: 0,915 (v. ERP, *R.* **14**, 39). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Hexylnitrocarbaminsäureäthylester $C_9H_{18}O_4N_2 = C_6H_{13}N(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Erstarrt bei -60^0 und schmilzt bei -50^0 bis -40^0. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. D^{15}: 1,062 (v. ERP).

Undekylcarbaminsäure $C_{12}H_{25}O_2N = C_{11}H_{23}.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_{13}H_{27}O_2N = C_{12}H_{24}NO_2.CH_3$. *Darst.* Durch raschen Zusatz von Natriummethylat zur methylalkoholischen Lösung von Laurinamid (S. 705) und Brom (JEFFREYS, *Am.* **22**, 31). — Blättchen. Schmelzp.: $45-47^0$. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten.

Pentadekylcarbaminsäure $C_{16}H_{33}O_2N = C_{15}H_{31}.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_{17}H_{35}O_2N = C_{16}H_{32}NO_2.CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäurechloramid (S. 705) durch Natriummethylat. Aus Palmitinamid durch Einwirkung von Natriummethylat und Brom (JEFFREYS, *Am.* **22**, 19; *B.* **30**, 900). — Blättchen. Schmelzp.: $61-62^0$. Schwer löslich in kaltem Ligroïn und Alkohol, leicht in Aether.

Aethylester $C_{18}H_{37}O_2N = C_{16}H_{32}NO_2.C_2H_5$. *Darst.* Aus Palmitinsäureamid durch Natriumäthylat und Brom (JEFFREYS, *Am.* **22**, 41). — Schmelzp.: 54^0. Kp_{14}: 225^0.

Pentadekylcarbaminsäurechlorid $C_{16}H_{32}ONCl = C_{15}H_{31}.NH.COCl$. *B.* Aus salzsaurem Pentadekylamin (S. 614) und $COCl_2$ (S. 219) durch Erhitzen auf 100^0 im geschlossenen Rohr (JEFFREYS, *Am.* **22**, 26). — Spaltet Salzsäure beim Erhitzen nur langsam ab.

Heptadekylcarbaminsäuremethylester $C_{19}H_{39}O_2N = C_{17}H_{35}.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Stearinamid (S. 706) durch Einwirkung von Brom und Natriummethylat (97 % Ausbeute) (JEFFREYS, *Am.* **22**, 30). — Blättchen. Schmelzp.: $63-64^0$.

Allylcarbaminsäureäthylester $C_6H_{11}O_2N = C_3H_5.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Eine Lösung von 50 g Allylamin (S. 617) in 500 ccm wasserfreiem Alkohol wird allmählich mit 47 g Chlorameisenäureester (S. 167) versetzt (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 146). — Flüssig. D^0: 1,004. $Kp_{757,27}$: $194,5^0$. Beim Erhitzen mit Aminen $NH_2.R$ entstehen die Dialkylharnstoffe $CO(NH.R)_2$.

Methylendiurethan $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eindampfen der ätherischen Lösung von Malonsäureazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 225). — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure bei 150^0 in Formaldehyd, NH_3, CO_2 und Alkohol.

***Aethylendicarbaminsäure** $C_4H_8O_4N_2 = C_2H_4(NH.CO_2H)_2$ (*S. 1255*). ***Dimethyl-**

ester $C_6H_{12}O_4N_2 = C_4H_6N_2O_4(CH_3)_2$ (*S. 1255*). *B.* Aus Natriummethylat und Carbomethoxy-β-Aminopropionbromamid (S. 716, Z. 3 v. o.) (FOLIN, *Am.* **19**, 335).

***Aethylendiurethan** $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 1255*). *B.* Beim Kochen von Succinazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 222). — Schmelzp.: 110° (C.).

Bromäthylidendiurethan $CH_2Br.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ *s. S. 716.*

Dicarboxäthylpiperazin $C_{10}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5.CO_2.N{<}{C_2H_4 \atop C_2H_4}{>}N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von 5 g Piperazin (S. 628) und 4 g Kali, gelöst in 70 g Wasser, mit 8 g Chlorameisensäureester (S. 167) (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 20). — Nadeln. Schmelzp.: 42°. Kp: ca. 315°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., am schwersten löslich in Ligroïn.

Hexamethylendiurethan $C_{12}H_{24}O_4N_2 = (CH_2)_6(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Korksäureazid $C_6H_{12}(CO.N_3)_2$ mit absolutem Alkohol (CURTIUS, CLEMM, *B.* **29**, 1167). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 84°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylendiurethan $C_8H_{14}O_4N_2 = {CH.NH.CO_2.C_2H_5 \atop CH.NH.CO_2.C_2H_5}$. *B.* Man säuert die kalte Lösung von 1 Mol.-Gew. Fumarhydrazid und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ mit Essigsäure an und kocht das ausgeschiedene Fumarazid mit viel absolutem Alkohol (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 453). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung).

Carbaminsäurederivate mit Säureradicalen.

Chlorformylurethan $C_4H_6O_3NCl = ClCO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Erwärmung von $COCl_2$ (S. 219) mit Urethan (S. 710) auf 75° (FOLIN, *Am.* **19**, 345). — Nicht rein erhalten. Giebt mit Ammoniak Allophansäureester (S. 733), mit Anilin Phenylallophansäureester (Hptw. Bd. II, S. 382).

***Acetylcarbaminsäure** $C_3H_5O_3N = C_2H_3O.NH.CO_2H$ (*S. 1256*). ***Aethylester, Acetylurethan** $C_5H_9O_3N = CH_3.CO.NH.CO.O.C_2H_5$ (*S. 1256*). Einwirkung von Ammoniak, Aminen und Amiden auf Acetylurethan: YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 361.

Chloracetylcarbaminsäure $C_3H_4O_3NCl = ClCH_2.CO.NH.CO_2H$. **Aethylester, Chloracetylurethan** $C_5H_8O_3NCl = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2Cl)$. *B.* Aus Urethan (S. 710) und Chloracetylchlorid (S. 168) (FRERICHS, *Ar.* **237**, 288). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 129°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Durch kurze Einwirkung aromatischer Amine unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade entstehen aromatische Glycinylderivate des Aethylurethans und durch längere Einwirkung ohne Zusatz von Alkohol, soweit primäre Amine zur Verwendung gelangen, unter Abspaltung von Alkohol aromatische Hydantoïne (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 337).

Isobutylester $C_7H_{12}O_3NCl = CO(OC_4H_9)(NH.CO.CH_2Cl)$. *B.* Aus Carbaminsäure-Isobutylester (S. 711) und Chloracetylchlorid (FRERICHS, *Ar.* **237**, 290). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amylester $C_8H_{14}O_3NCl = CO(OC_5H_{11})(NH.CO.CH_2Cl)$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Amylcarbamat (FR., *Ar.* **237**, 292). — Nadeln aus 30%igem Alkohol. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Thiodiglykolyldicarbaminsäure $C_6H_8O_6N_2S = S(CH_2.CO.NH.CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_6N_2S = C_6H_6O_6N_2S(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloracetylurethan (s. o.) und KHS (FRERICHS, *Ar.* **237**, 301). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 187° unter Bräunung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diisobutylester $C_{14}H_{24}O_6N_2S = C_6H_6O_6N_2S(C_4H_9)_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser (FR.).

Diamylester $C_{16}H_{28}O_6N_2S = C_6H_6O_6N_2S(C_5H_{11})_2$. Schmelzp.: 137,5° (FR.).

Rhodanacetylcarbaminsäure $C_4H_4O_3N_2S = CO_2H.NH.CO.CH_2.SCN$. **Aethylester, Rhodanacetylurethan** $C_6H_8O_3N_2S = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2.SCN)$. *B.* Durch längere Einwirkung von Chloracetylurethan (s. o.) auf KCNS in alkoholischer Lösung oder durch Umlagerung (einstündiges Kochen der wässerigen Lösung) des Isorhodanacetylurethans (s. u.) (FRERICHS, *Ar.* **237**, 304). — Weisse, aus Nädelchen bestehende Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. Bräunt sich bei 160°. Schwer löslich in Aether und Essigäther. Zersetzt sich mit siedender, wässeriger Natronlauge zu NH_3, CO_2 und Thioglykolsäure (Hptw. Bd. I, S. 889).

Amylester $C_9H_{14}O_3N_2S = CO(OC_5H_{11})(NH.CO.CH_2.SCN)$. *B.* Durch Umlagerung des Isorhodanacetylcarbaminsäureamylesters (s. u.) (FR., *Am.* **237**, 312). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 147°.

Isorhodanacetylcarbaminsäure $C_4H_4O_3N_2S = CO_2H.NH.CO.CH_2.NCS$. **Aethylester, Isorhodanacetylurethan** $C_6H_8O_3N_2S = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2.NCS)$. *B.* Durch 10 Minuten lange Einwirkung von 10 g Chloracetylurethan (s. o.) auf eine Lösung von 6 g

KCNS in 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade (Frerichs, *Ar.* **237**, 304). — Weisse Nädelchen aus Ligroïn mit 10% Essigäther. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, schwerer in Wasser. Geht durch 1-stdg. Kochen der wässerigen Lösung in Rhodanacetylurethan (s. o) über. Löst sich in Aetzalkalien und Ammoniak mit dunkelrothgelber Farbe; die Lösung entwickelt beim Ansäuern viel H_2S.

Amylester $C_9H_{14}O_3N_2S = CO(OC_5H_{11})(NH.CO.CH_2.NCS)$. *B.* 20 g Chloracetylcarbaminsäureamylester (s. o.) werden mit einer Lösung von 10 g KCNS in 150 ccm Alkohol 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt (Fr., *Ar.* **237**, 311). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Carbonyldiurethan $C_7H_{12}O_5N_2 = CO(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von $COCl_2$ (S. 219) auf Urethan (S. 710) (Folin, *Am.* **19**, 350). 2 Mol.-Gew. Urethan und Pyridin werden unter starker Kühlung in eine 10%ige Lösung von 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ in Benzol eingetragen (Dains, *Am. Soc.* **21**, 187). — Weisse Tafeln. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Wasser. Sehr beständige Verbindung. Giebt in alkalischer Lösung mit Silbernitrat nur ein Silbersalz mit 1 Atom Silber: $AgO.C(:N.CO_2.C_2H_5).NH.CO_2.C_2H_5$. Schwer löslich in Wasser. — $Na.C_7H_{11}O_5N_2$. Durch Einwirkung von Natriumäthylat in möglichst wenig absolutem Alkohol.

Aethylisodicarbäthoxyharnstoff $C_9H_{16}O_5N_2 = C_2H_5O.CO.N:C.(OC_2H_5).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz des Carbonyldiurethans (s. o.) in trockenem Aether (Dains, *Am. Soc.* **21**, 187). — Farbloses, bewegliches Oel, von angenehmem Geruch. Leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar. Mit Salzsäure erfolgt schon in der Kälte Spaltung in Aethylchlorid und Carbonyldiurethan. Starkes, alkoholisches Ammoniak erzeugt Dicarbäthoxyguanidin (s. u.).

***Guanidodikohlensäurediäthylester, Dicarbäthoxyguanidin** $C_7H_{13}O_4N_3 = (C_2H_5O.CO.NH)_2C:NH$ oder $C_2H_5O.CO.N:C(NH.CO.O.C_2H_5).NH_2$ (*S. 1257*). *B.* Man versetzt eine Lösung von 3,86 g Natrium in 40 g absolutem Alkohol mit 20 g Guanidinrhodanid (S. 637) und fügt 20 g Kohlensäureäthylester (S. 219) hinzu (Michael, *J. pr.* [2] **49**, 29). Man filtrirt nach einigen Tagen und neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure. Es scheidet sich allmählich Guanidodikohlensäureester aus, während der Monokohlensäureester in Lösung bleibt. — Aus Aethylisodicarbäthoxyharnstoff (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (Dains, *Am. Soc.* **21**, 189). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 163°. — $C_{14}H_{28}O_8N_6.PtCl_6$. Harte, rothe Krystalle. Schmelzp.: über 250°. Leicht löslich in Wasser.

Carbaminsäurederivate mit Säureresten.

Urethanessigsäure $C_5H_9O_4N = CO_2H.CH_2.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Aminoessigsäureester (S. 655) mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester (S. 167) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. calcinirter Soda (Hantzsch, Metcalf, *B.* **29**, 1682). Man extrahirt das Product mit Aether und verseift den erhaltenen Aethylester durch Eindampfen mit conc. Salzsäure. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 67—69°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., ausser in Benzol und Ligroïn. Beständig gegen Säuren.

Aethylester, Urethanessigester $C_7H_{13}O_4N = C_5H_8NO_4.C_2H_5$. Zerfliessliche, lange Prismen (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 24,5—27°. Kp_{22}: 145—146° (Hantzsch, Metcalf). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in höchst conc. Salpetersäure unter Bildung eines Nitroderivates, aus welchem durch Ammoniak Nitraminessigester (S. 656) entsteht.

Nitrosourethanessigester $C_7H_{12}O_5N_2 = CO_2(C_2H_5).CH_2.N(NO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer ätherischen Lösung von Urethanessigester mit salpetriger Säure (Hantzsch, Metcalf, *B.* **29**, 1682). — Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Diurethanessigsäure, Glyoxylsäureurethan $C_8H_{14}O_6N_2 = CO_2H.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Urethan (S. 710) mit 1 Mol.-Gew. Glyoxylsäure (S. 268) (Hantzsch, *B.* **27**, 1249). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 156°.

Urethylanpropionsäure, Carbomethoxy-β-Aminopropionsäure $C_5H_9O_4N = CH_3O.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe unten den Methylester (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 511). — Schmelzp.: 77—77,5°. — $Ba.\bar{A}_2$. Schmelzp.: 90° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_6H_{11}O_4N = C_5H_8NO_4.CH_3$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{10}H_{16}O_6N_2$ beim Behandeln von Succinbromimid (Hptw. Bd. I, S. 1380 u. Spl. dazu) mit Natriummethylat (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 215, 507). Entsteht auch aus β-Aminopropionsäure (S. 659) und Chlorameisensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 465) (L., St.). — Schmelzp.: 33,5°. Kp_{15}: 140°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Wasser, Alkohol u. s. w. Wird von HCl bei 120° zerlegt in CO_2, $CH_3.OH$ und β-Aminopropionsäure.

Aethylester $C_7H_{13}O_4N = C_5H_8NO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 15,5°. Kp_{14}: 135—137° (L., St.).

Amid $C_5H_{10}O_3N_2 = C_4H_8O_2N.CO.NH_2$. Grosse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142,5° (L., St.).

Bromamid $C_5H_9O_3N_2Br = C_4H_8O_2N.CO.NHBr$. Schmelzp.: 117—118° (unter Zersetzung) (Folin, *Am.* **19**, 335).

Urethanpropionsäure, Carboäthoxy-β-Aminopropionsäure $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Analog der Urethylanpropionsäure (s. o.) (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 513). — Schmelzp.: 59°.

Methylester $C_7H_{13}O_4N = C_6H_{10}NO_4.CH_3$. Schmelzp.: unterhalb 0°. Kp_{15}: 134—137° (L., St.).

Amid $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5O.CO.NH.C_2H_4.CO.NH_2$. Schmelzp.: 120,5° (L., St.).

Carbmethoxylirte Aminocyclohexanäthylsäure $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH_2.CH_2.CH.NH.CO_2.CH_3 \end{matrix}$ *siehe Hptw. Bd. II, S. 1128.*

***Carbaminsäureester und Aldehyde** (*S. 1257—1258*).

***Chloralurethan** $C_5H_8O_3NCl_3 = CCl_3.CH(OH)NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1257*). {Beim Behandeln mit Benzoylchlorid + Kalilauge entsteht ein Anhydroderivat $C_5H_6O_2NCl_3$ (Schmelzp.: 143°) (Moscheles, *B.* **24**, 1803),} welches mit alkoholischem Natriumäthylat Dichloräthylenurethan (s. u.) liefert.

Dichloräthylenurethan $C_5H_5O_2NCl_2 = CCl_2:C:N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Anhydrochloralurethan (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (Hantzsch, *B.* **27**, 1248). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bromäthylidendiurethan $C_8H_{15}O_4N_2Br = CH_2Br.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Dibromcarbaminsäureäthylester-Bromnatrium (S. 710) mit absolutem Aether und Natriumamalgam (Hantzsch, *B.* **27**, 1253). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142° bis 143°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

S. 1258, Z. 17 v. o. statt: „$C_8H_{16}N_4O_2$“ lies: „$C_8H_{16}N_4O_4$“.

Derivate der Carbhydroxamsäure $OH.CO.NH.OH = (OH)_2C:N.OH$. **Oxyurethane.**

Aethylester, Oxyurethan $C_3H_7O_3N = NH(OH).CO.OC_2H_5 = OH.N:C(OH).OC_2H_5$. *B.* Beim Schütteln einer mit Soda übersättigten, wässerigen Lösung von $NH_3O.HCl$ mit Chlorameisenäthylester (S. 167), in kleinen Portionen (Hantzsch, *B.* **27**, 1255; Jones, *Am.* **20**, 39). Man säuert mit mässig starker Schwefelsäure an und schüttelt die saure Lösung wiederholt mit viel Aether aus. — Entsteht auch bei gelindem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von $NH_2.ONa$ und Kohlensäurediäthylester (S. 219) (H.). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung erst bei anhaltendem Kochen. $FeCl_3$ erzeugt eine dunkelviolette Färbung. Zersetzt sich durch Destillation unter Bildung von Urethan (S. 710). Oxyurethan wird durch salpetrige Säure in ein sehr zersetzliches, öliges, gelbes Nitrosoderivat übergeführt, das bei der Spaltung mit Ammoniak in CO_2, N_2, Wasser und Acetaldehyd zerfällt (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 82). — $Na.C_3H_6O_3N$. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Reducirt Silber- und Kupfer-Lösung. Explodirt bei 110° (Jones).

O-Methyläther des Aethylesters $C_4H_9O_3N = CH_3.O.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Jodmethyl und dem Kaliumsalz des Oxyurethans (Jones, *Am.* **20**, 41). — Farbloses Oel. Kp: 186—188°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Giebt keine Reaction mit $FeCl_3$. Liefert durch Erhitzen mit conc. Salzsäure α-Methylhydroxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139).

O,N-Dimethyläther des Aethylesters $C_5H_{11}O_3N = CH_3.O.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Jodmethyl und dem Kaliumsalze des Oxyurethans (J.). — Farbloses Oel. Kp: 150° bis 155°. Giebt mit conc. Salzsäure Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (S. 614).

O-Aethyläther des Aethylesters $C_5H_{11}O_3N = C_2H_5O.NH.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{17}: 95—97°. Kp_{700}: 195—196°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit PCl_5 C_2H_5Cl und α-Aethylhydroxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139) (J.).

Monothiocarbaminsäuren** CH_3ONS (*S. 1258—1261*). a) ******Carbaminthiolsäure $NH_2.CO.SH$ (*S. 1258—1260*). Das *Ammoniaksalz (*S. 1258*) ist vielleicht ein Salz der Carbaminthionsäure (Wheeler, Barnes, *Am.* **22**, 144).

***Methylester** $C_2H_5ONS = NH_2.CO.S.CH_3$ (*S. 1258*). *B.* Durch Vermischen von Methyl- oder Aethyl-Thioncarbamat (s. u.) mit Jodmethyl (Wh., B., *Am.* **22**, 146). — Schmelzp.: 107—108°.

Methylcarbaminthiolsaures Methylamin $NH(CH_3).CO.SH + NH_2(CH_3)$. *B.* Beim Einleiten von COS (S. 455) in die alkoholische Lösung von Methylamin (S. 596) (Freund,

ASBRAND, *A.* **285**, 173). Man fällt durch Aether. — Krystalle. Schmelzp.: 120—121°. Aeusserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

*Aethylester (Thiourethan) $C_3H_7ONS = NH_2.CO.S.C_2H_5$ (*S. 1258*). *B.* Aus Xanthogenamid (s. u.) durch Erwärmen mit Jodäthyl (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 148). — Schmelzp.: 107—108°.

Isopropylester $C_4H_9ONS = H_2N.CO.S.C_3H_7$. *B.* Durch Erwärmen von Isoamylcarbaminthionsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1260) mit Isopropyljodid (WH., B., *Am.* **22**, 149). — Platten. Schmelzp.: 125°.

Isobutylester $C_5H_{11}ONS = H_2N.CO.S.C_4H_9$. *B.* Durch Erwärmen von Carbaminthionsäureisobutylester (s. u.) mit Isobutyljodid auf 120° (WH., B., *Am.* **22**, 150). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 102—103°. Ziemlich leicht löslich, ausser in kaltem Wasser. Flüchtig mit Dampf.

*Isoamylester $C_6H_{13}ONS = NH_2.CO.S.C_5H_{11}$ (*S. 1260*). *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Carbaminthionsäure-Isoamylester (Hptw. Bd. I, S. 1260) mit Isoamyljodid auf 120—130° (WH., B., *Am.* **22**, 150). — Glimmerähnliche Platten aus Wasser. Schmelzp.: 112—113°.

Aethylenester $C_4H_8O_2N_2S_2 = NH_2.CO.S.CH_2.CH_2.S.CO.NH_2$. *B.* Aus Aethylthioncarbamat (s. u.) und Aethylenbromid, durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad (WH., B., *Am.* **22**, 151). — Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich.

b) ****Carbaminthionsäureester, Thiocarbaminsäureester*** $NH_2.CS.OR$ (*S. 1260 bis 1261*). Thioncarbaminsäureester $NH_2.CS.OR$ werden durch Einwirkung von Halogenalkylen in Thiolcarbaminsäureester $NH_2.C(SR):O$ (s. o.) übergeführt (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 141).

*Aethylester (Xanthogenamid) $C_3H_7ONS = NH_2.CS.O.C_2H_5$ (*S. 1260*). Schmelzp.: 40—41°. Liefert beim Vermischen mit Jodmethyl Carbaminthiolsäuremethylester (s. o.) (WH., B., *Am.* **22**, 147). Einwirkung von 1,3-Chlorbrompropan: PINKUS, *B.* **26**, 1083. — $PtCl_2.4C_3H_7ONS + C_2H_5.OH$. Gelbe, monokline (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 615) Pyramiden (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $PtCl_2.4C_3H_7ONS.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend (K.).

*Isobutylester $C_5H_{11}ONS = NH_2.CS.O.C_4H_9$ (*S. 1260*). *B.* Aus Isobutylthiolkohlensäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 883) und alkoholischem Ammoniak (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 149). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 51—53°.

N-Isovalerylthiocarbaminsäureäthylester $C_8H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH.CH_2.CO.NH.CS.O.C_2H_5$. *B.* Aus rohem Isovalerylrhodanid und Alkohol (DIXON, *Soc.* **67**, 1045). — Kleine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 54—56°. Aeusserst löslich in Alkohol u. s. w.

Carboxyäthylthiocarbaminsäure $C_4H_7O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.OH$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen aus Rhodanameisensäureester $CSN.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus $Cl.CO_2.C_2H_5$ [S. 167] und Rhodanblei) und Alkoholen (DORAN, *Soc.* **69**, 333).

Methylester $C_5H_9O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.O.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65—66° (D.). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Aethylester $C_6H_{11}O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.O.C_2H_5$ = *Rhodanameisensäureäthylesteralkoholat, s. Hptw. Bd. I, S. 1227.*

Propylester $C_7H_{13}O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.OC_3H_7$. Lange, dicke Prismen. Schmelzpunkt: 31—32° (D.).

Isobutylester $C_8H_{15}O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.O\,C_4H_9$. Bleibt bei —8° flüssig.

*Dithiocarbaminsäure $CH_3NS_2 = NH_2.CS.SH$ (*S. 1261*). *$NH_4.(NH_2.CS_2)$. *B.* Bei 8—10-stdg. Stehen von 50 g alkoholischem Ammoniak von 10%, verdünnt mit 50 g Alkohol von 96%, mit 12 g CS_2 (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201). — Bei der Oxydation mit $FeCl_3$ + verdünnter Salzsäure entsteht Thiuramdisulfid (s. u.).

Methyliminodithiolkohlensäuredimethylester $CH_3.N:C(S.CH_3)_2$ *s. S. 625.*

Methylisobutyldithiocarbaminsaures Methylisobutylamin $C_{11}H_{26}N_2S_2 = CH_3.N[CH_2.CH(CH_3)_2].CS.SH + NH(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisobutylamin (S. 608) und CS_2 (STÖRMER, LEPEL, *B.* **29**, 2117). — Nadeln. Schmelzp.: 52°. Aeusserst leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Undekyldithiocarbaminsaures 2-Aminoundekan $C_{23}H_{50}N_2S_2 = NH(C_{11}H_{23}).CS.SH.NH_2(C_{11}H_{23})$. *B.* Aus 2-Aminoundekan (S. 614), gelöst in Aether, und CS_2 (PONZIO, *G.* **24** II, 281). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in absolutem Aether.

Pentadekyldithiocarbaminsaures Pentadekylamin $C_{31}H_{66}N_2S_2 = NH(C_{15}H_{31}).CS.SH.NH_2.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Pentadekylamin (S. 614) und CS_2 (JEFFREYS, *Am.* **22**, 24). — Schmelzp.: 99°.

Camphelyldithiocarbaminsaures Camphelylamin (vgl. S. 621) $C_{19}H_{38}N_2S_2 = NH$

$(C_9H_{17}).CS.SH.NH_2.C_9H_{17}$. Gelbe Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 95—96° (unter Zersetzung) (ERRERA, *G.* **23** II, 503).

Verbindung von a-Diäthyläthylendiamin mit Schwefelkohlenstoff $NH_2.C_2H_4.N(C_2H_5)_2.CS_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 ccm CS_2 in die Lösung von 1 ccm der Base (S. 627) in 20 ccm Aether (RISTENPART, *B.* **29**, 2527). — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 159° (unter Zersetzung).

*μ-Merkaptothiazolin $C_3H_5NS_2 = \begin{matrix}CH_2.S\\ \vdots \\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.SH$ (*S. 1262*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von CS_2, gelöst in Aether, in die Lösung von Vinylamin (S. 617) in Aether (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2931). Man erwärmt das ausgeschiedene und mit Aether gewaschene Product auf 100°. — Mit salpetriger Säure + Alkohol entsteht μ-Thiazolylsulfid (s. u.). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 155° in salzsaures Aminoäthylmercaptan (S. 648), H_2S und CO_2 (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2837).

μ-Thiazolylsulfid $C_6H_8N_2S_3 = \begin{matrix}CH_2.N\\ \vdots \\ CH_2.S\end{matrix}\!\!>C.S.C\!\!<\!\!\begin{matrix}N.CH_2\\ \vdots \\ S.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten unter Kühlung von salpetriger Säure in 3,5 g Mercaptothiazol (s. o.), gelöst in 20 ccm heissem, absolutem Alkohol (G., ST., *B.* **28**, 2922). — Gelbe Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpunkt: 79—81°.

μβ-Mercaptomethylthiazolin $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\ \vdots \\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.SH$ s. *Hptw. Bd. I, S. 1176 u. Spl. I, 647.*

Trimethylendithiocarbaminsäure $C_4H_7NS_2 = CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!\!>N.CS.SH$. Trimethyleniminsalz $C_3H_7N.C_4H_7NS_2$. *B.* Aus Trimethylenimin (S. 618) und CS_2 in Aether (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2034). — Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether.

Trimethylenäthylendiaminthiocarbanat $C_6H_{12}N_2S_2 = N\!\!\begin{matrix}\diagup CH_2 \quad\quad CH_2\diagdown \\ \!-CS \;\;\text{——}\;\; S\!-\! \\ \diagdown CH_2.CH_2.CH_2\diagup\end{matrix}\!\!NH_2$. *B.* Aus Trimethylenäthylendiamin (S. 630) und CS_2 in Alkohol (ESCH, MARCKWALD, *B.* **33**, 761). — Krystalle. Schmelzp.: 233° unter Zersetzung.

Diacetondithiocarbaminsäure $C_7H_{13}ONS_2 = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH.CS.SH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Diacetonamin (S. 498) in Benzol mit CS_2 (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1044). — Krystallmasse. Schmelzp.: 119—120° (unter Zersetzung).

*Thiuramdisulfid, Thiocarbamindisulfid $C_2H_4N_2S_4 = NH_2.CS.S.S.CS.NH_2$ (*S. 1263*). *B.* Beim Eintröpfeln (unter Umschütteln) von sehr verdünnter $FeCl_3$-Lösung in die mit 100 ccm Salzsäure von 10% versetzte Lösung von 30 g dithiocarbaminsaurem Ammonium (s. o.) in 1½ L. Wasser (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201). — Glänzende Blättchen (aus Aceton + $CHCl_3$). Unlöslich in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei 153° (FR., B.).

ab-Dimethylthiocarbamindisulfid $C_4H_8N_2S_4 = CH_3.NH.CS.S.S.CS.NH.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von Bromwasser in das mit Aether überschichtete, gekühlte Gemisch aus wässeriger Methylaminlösung (S. 596) von 33%, CS_2 und Alkohol (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 176). — Mikroskopische Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 109° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in H_2S und Methylsenföl (S. 723). Liefert mit Brom 1-Methyl-2-Methylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidintribromid (S. 723).

ab-Diäthylthiocarbamindisulfid $C_6H_{12}N_2S_4 = NH(C_2H_5).CS.S.S.CS.NH.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von Bromwasser in die wässerige Lösung von äthyldithiocarbaminsaurem Aethylamin (Hptw. Bd. I, S. 1261) (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 191). — Nadeln und Schuppen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 78—79°. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in H_2S und Aethylsenföl (S. 724). Mit Brom + $CHCl_3$ entsteht 1-Aethyl-2-Aethylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidintribromid.

*Teträthylthiuramdisulfid $C_{10}H_{20}N_2S_4 = (C_2H_5)_2N.CS.S.S.CS.N(C_2H_5)_2$ (*S. 1263*). *B.* Durch Elektrolyse von diäthyldithiocarbaminsaurem Diäthylamin (Hptw. Bd. I, S. 1261) an der Anode (SCHALL, KRASZLER, *C.* **1899** I, 128).

2. *Carbonimid, Carbimid CHON (*S. 1263—1290*).

a) ****Cyansäure, Isocyansäure*** (*S. 1263—1266*). *B.* Cyanate entstehen durch Erhitzen von Rhodaniden mit Eisenoxyd auf 400—500° (TSCHERNIAK, D.R.P. 89694; *B.* **29** Ref., 1197). — Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [7] **11**, 145; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 360. Thermochemisches über die Salze der Cyansäure: L., *A. ch.* [7] **16**, 363.

* NH_4.CON. *Darst.* Eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol und eine Lösung von Cyansäure in wasserfreiem Aether werden bei —20° vermischt (WALKER, WOOD, *P. Ch. S.* Nr. 193). — Spröde, weisse Masse. Schmilzt vorübergehend bei 76—89° unter Umwandlung in Harnstoff (S. 725). — * K.CON. *Darst.* Man erhitzt ein inniges Gemisch von 200 Thln. trockenem Blutlaugensalz und 150 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in einer eisernen Schale, zerreibt das Gemisch nach dem Erstarren und kocht das noch warme Pulver 10 Minuten lang mit einem Gemisch aus 900 ccm Alkohol von 80% und 100 ccm Methylalkohol (BELL, *Chem. News* **32**, 100; GATTERMANN, *B.* **23**, 1224; ERDMANN, *B.* **26**, 2442). Das Filtrat wird sofort durch Eis gekühlt, das gefällte KCNO abgesogen und das alkoholische Filtrat auf's Neue zum Auskochen der Schmelze benutzt. Dies wird 3—4 Mal wiederholt. Das in Alkohol gelöste KCNO verarbeitet man durch Zusatz von 70 g $(NH_4)_2SO_4$, gelöst in 100 ccm heissem Wasser, auf Harnstoff. — Durch Erhitzen von Phospham PN_2H mit Kaliumcarbonat auf Rothglühhitze: $PN_2H + 2K_2CO_3 = PO_4K_2H + 2CNOK$ (VIDAL, D.R.P. 95340; *C.* **1898** I, 542). — Tetragonale (BRUGNATELLI, *B.* **27**, 837) Tafeln. 1 L. Alkohol von 80% löst beim Kochen 62 g und in der Kälte 32 g (ERDMANN). Die Zersetzung in NH_3 und K_2CO_3 erfolgt vollständig auch bei längerem Kochen mit wasserhaltigem Alkohol.

***Alkylcarbonimide, Isocyansäureäther** (*S. 1265*).

* **Methylcarbonimid** $C_2H_3ON = CH_3.N:CO$ (*S. 1265*). *B.* Bei der Einwirkung von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Nitroharnstoff (S. 727) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 649). — Mol. Verbrennungswärme: 269,3 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 353).

Acetaminomethylcarbonimid $C_4H_6O_2N_2 = CH_3.CO.NH.CH_2.N:CO$. *B.* Man säuert die Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetursylhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in wenig Eiswasser mit Essigsäure an und trocknet den erhaltenen (zunächst aus Aceturazid bestehenden) Niederschlag (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 444). — Schwer löslich in Wasser.

* **Aethylcarbonimid** $C_3H_5ON = C_2H_5N:CO$ (*S. 1265*). *B.* Bei der Einwirkung von Diazomethan auf symmetrischen Aethylnitroharnstoff (S. 728) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 653). — Mol. Verbrennungswärme: 424,4 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 354).

Pentadekylcarbonimid $C_{16}H_{31}ON = C_{15}H_{31}.N:CO$. *B.* Aus Pentadekylcarbaminsäurechlorid (S. 713) durch Erhitzen mit CaO (JEFFREYS, *Am.* **22**, 27). — Schmelzp.: 8—14°.

* **Allylcarbonimid** $C_4H_5ON = CH_2:CH.CH_2.N:CO$ (*S. 1265*). *B.* Durch Einwirkung von Silbercyanat ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) auf (1 Mol.-Gew.) Allyljodid (S. 56) (MENNE, *B.* **33**, 660).

Acetylcarbonimid, Acetylisocyansäure $C_3H_3O_2N = CH_3.CO.N:CO$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber (Hptw. Bd. I, S. 1457) unter Ligroïn (SCHOLL, *B.* **23**, 3510); daneben entsteht Isocyansäure, HCN, Monacetyl- und Diacetyl-Harnstoff. — Flüssigkeit, welche bei etwa 80° siedet. Nicht rein erhalten, aber durch Umwandlung mit Alkohol in Acetylurethan (S. 714), mit Ammoniak in Monacetylharnstoff (S. 732), mit Acetamid in Diacetylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1304) charakterisirt, sowie durch die mit Wasser erfolgende Spaltung in CO_2 und Acetamid.

b) ****Normale Cyansäure*** HO.CN (*S. 1266—1267*). *Die als Ester derselben aufgeführten Verbindungen sind zu streichen (vgl. Nef, A.* ***287***, *310). Die wirklichen Ester der normalen Cyansäure sind bislang nicht bekannt.*

c) ****Cyamelid, unlösliche Cyansäure*** $(CHON)_x$ (*S. 1267*). Verbrennungswärme: LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 400.

d) ****Cyanursäure, Isocyanursäure*** $C_3H_3O_3N_3 + 2H_2O$ (*S. 1267—1270*). *B.* Beim Erhitzen von, mit Essigsäureanhydrid schwach angefeuchtetem Acetoxyloxamid auf 105° (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* **288**, 316). — *Darst.* Man leitet trockenes Chlor in geschmolzenen Harnstoff (S. 725); das Reactionsproduct wird in kochendem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisirt die Cyanursäure theilweise aus; aus der Mutterlauge fällt man mit ammoniakalischem Kupfersulfat Kupferammoniumcyanurat, aus welchem man mit heisser Salpetersäure die Cyanursäure in Freiheit setzt (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 368). Zur Reinigung stellt man das Kaliumsalz durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge dar (SCHIFF, *A.* **291**, 376).

1 L. Wasser löst bei 8° 1,7 g Cyanursäure (L.). 1 Thl. wasserfreier Säure löst sich in ca. 800 Thln. Wasser (SCH., *A.* **291**, 376). Mol. Verbrennungswärme: 220 Cal. (L., *Bl.* [3] **13**, 1024; *A. ch.* [7] **16**, 368). Der Vergleich der Verbrennungswärme der Cyanursäure mit der des Trimethylisocyanurats spricht dafür, dass die Cyanursäure die Formel eines symmetrischen Tricarbimids hat (L., *C. r.* **125**, 871). Neutralisationswärme für das erste Mol. NaOH: 6,74 Cal., für das zweite: 4,12 Cal. und für das dritte: 1,74 Cal. (L.). Absorptionsspectrum: HARTLEY, *P. Ch. S.* Nr. 204. Während die Cyanursäure gegen Alkali selbst bei 100° recht beständig ist, werden ihre neutralen Ester hierbei leicht in Biuretderivate übergeführt (E. FISCHER, *B.* **31**, 3273).

*Salze (*S. 1268*). Thermochemisches über die Salze der Cyanursäure: LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 368. — $NH_4.C_3H_2O_3N_3 + H_2O$ (L., *A. ch.* [7] **16**, 387). — *$Na.C_3H_2O_3N_3 + H_2O$. 100 ccm der bei 15° gesättigten, wässerigen Lösung enthalten 0,63 g Salz (L., *A. ch.* [7] **16**, 381). — *$K.C_3H_2O_3N_3$. Hält $1 H_2O$ (L.). Weniger löslich als das entsprechende Natriumsalz. — $Ag.C_3H_2O_3N_3$ (L., *A. ch.* [7] **16**, 392).

*Cyanursäureester (*S. 1268—1270*).

Monomethylester, Methylcyanursäure $C_4H_5O_3N_3 + H_2O = (CH_3)C_3H_2O_3N_3 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Nitrosocarbonyldimethylharnstoff (S. 732) mit Wasser neben Methylbiuret (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2615). Beim Kochen von Carbonyldimethylharnstoff (S. 732) mit Alkalien (F., F.). — Dünne Blättchen aus Wasser. Wird langsam über Schwefelsäure, rasch bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 296—297° (corr.). Sublimirt ziemlich leicht. In kleineren Mengen unzersetzt destillirbar. Der Dampf riecht sehr stechend. Löslich in 7—8 Thln. siedendem Wasser mit stark saurer Reaction. Giebt durch Methylirung Trimethylisocyanurat (s. u.). — Cu-Salz. Rothviolett, krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser grünblau.

***Dimethylester, Dimethylcyanursäure** $C_5H_7O_3N_3 = (CH_3)_2H(C_3O_3N_3)$ (*S. 1268 bis 1269*). *B.* Entsteht neben wenig Trimethylcyanursäure beim Erhitzen von Methylharnstoff (S. 728) mit Benzaldehyd bis gegen 220° (SCHIFF, *A.* **291**, 371). Beim Erhitzen von Methylharnstoff mit überschüssigem $COCl_2$ (S. 219) auf 100° (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2614). — Nadeln (aus Wasser). Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220,5° (corr.) (SCH.).

***Trimethylester, Trimethylcyanursäure** $C_6H_9O_3N_3 = (CH_3)_3C_3O_3N_3$ (*S. 1269*). *B.* Aus Cyanursäure und Methylcyanursäure durch Methylirung mit CH_3J bei 100° in alkalischer Lösung (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2616). — Mol. Verbrennungswärme: 704,22 Cal. (bei const. Vol.); 703,8 Cal. (bei const. Druck) (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 357). Wird von Normalkali bei 40—45° in Trimethylbiuret (S. 734) übergeführt (E. F., *B.* **31**, 3273). Wird von siedendem Acetylchlorid nicht verändert (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 68).

***Triäthylester** $C_9H_{15}O_3N_3 = (C_2H_5)_3C_3O_3N_3$ (*S. 1269*). Mol. Verbrennungswärme: 1167,83 Cal. (bei const. Vol.); 1168,27 Cal. (bei const. Druck) (L.).

S. 1270, Z. 20 v. u. statt: „$C_5H_7N_3O_2$“ lies: „$C_5H_7N_3O_3$“.

***Rhodanwasserstoffsäure, Thiocyansäure** CN.SH (*S. 1272*). *V.* Der Speichel von Rauchern enthält 2—3 Mal mehr Rhodanwasserstoffsäure als der Speichel von Nichtrauchern (KRÜGER, *Z. B.* **37**, 6). — *B.* Beim Glühen stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen mit mehrfach Schwefelkalium entsteht Rhodankalium (AUFSCHLÄGER, *Fr.* **35**, 315). Rhodanammonium entsteht aus CS_2 und NH_3 bei Gegenwart von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen, neben Schwefel (GOLDBERG, SIEPERMANN, D.R.P. 83435, 87813; *B.* **28** Ref., 950; **29** Ref., 744). Ueber Darstellung von Rhodanverbindungen aus CS_2 und NH_3 bei Gegenwart von Kalk oder Magnesia vgl.: HOOD, SALOMON, D.R.P. 72644; *B.* **27** Ref., 281; BRITISCH CYANIDES Co., D.R.P. 81116; *B.* **28** Ref., 667; ALBRIGHT, HOOD, D.R.P. 85492; *B.* **29** Ref., 314. — Leicht löslich in Aether (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 949 Anm.).

Quantitative Bestimmung der Rhodanide: Durch Fällung als $Cu_2(SCN)_2$: GOUDOÏN, *Bl.* [3] **13**, 303.

S. 1273, Z. 27 v. o. statt: „Gries“ lies: „Gélis“.

*Rhodanmetalle (*S. 1273—1277*). Gewisse, elektrolytisch nicht dissociirende Metallrhodanate existiren in zwei isomeren Reihen, welche höchstwahrscheinlich den tautomeren Formen H.S.C:N und H.N:C:S der Rhodanwasserstoffsäure entsprechen; z. B. Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze $[Co(SCN)_2(C_2H_8N_2)_2]X$ und Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze $[Co(NCS)_2(C_2H_8N_2)_2]X$ (WERNER, *Z. a. Ch.* **22**, 91). Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ein Rhodansalz in äquivalenten Mengen (1 At.-Gew. Halogen auf 1 Mol.-Gew. Rhodan) zwischen 160—180° entsteht ein gelber, schwefelhaltiger Farbstoff (GOLDBERG, SIEPERMAMN, FLEMMING, D.R.P. 101804; *C.* **1899** I, 1170). — *$NH_4.SCN$. Löslich in flüssigem SO_2. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem SO_2 und in Wasser von 0°: WALDEN, *B.* **32**, 2864. Geschwindigkeit der Umwandlung in Thioharnstoff (S. 737): WADDELL, *C.* **1899** I, 558. — Rhodandiammonium $N_2H_5.SCN$. *B.* Beim Sättigen von Hydrazinhydrat mit CHNS (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 488). Aus Hydrazinsulfat und Rhodanbaryum (C., H.). — Aeusserst zerfliesslich. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Beim Erhitzen auf 100° entsteht Hydrazindithiodicarbonamid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). — *KSCN. *B.* Durch Umsetzung von Kaliumthiosulfat und Cyankalium (DOBBIN, *Ch. N.* **77**, 131). Das Handelspräparat ist meist mit Rhodanammonium verunreinigt und kann durch Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol davon befreit werden (HIRSCH, *B.* **31**, 1257). Löslichkeit in Fuselöl und Pyridin: LASZCZYNSKI, *B.* **27**, 2288. Löslich in flüssigem SO_2. Elektrische

Leitfähigkeit in flüssigem SO_2 und in Wasser: WALDEN, *B.* **32**, 2864. — *Rhodanbaryum. Darstellung aus gebrauchter Gasreinigungsmasse durch Erhitzen mit BaS-Lösung unter Druck: HÖBLING, *Z. Ang.* **1897**, 297.

$V(SCN)_3.3NH_4SCN + 4H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle, gepulvert roth (CIOCI, *Z. a. Ch.*, **19**, 308). — $V(SCN)_3.3NaSCN + 12H_2O$. Granatrothe Tafeln (C.). — $V(SCN)_3.3KSCN + 4H_2O$. Rothe Krystalle (LOCKE, EDWARDS, *Am.* **20**, 604; C.).

*$Cr(SCN)_3$ (bei 105°). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther. Die Lösungen sind weinroth gefärbt. Elektrische Leitfähigkeit: SPERANSKI, *Ж.* **28**, 331. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft. — *$3NaSCN + Cr(SCN)_3 + 7H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit und Absorptionsspectrum: MAGNANINI, *G.* **25** II, 376. — $3NaSCN + Cr(SCN)_3 + 12H_2O$ (CIOCI, *Z. a. Ch.* **19**, 308). — *$3KSCN + Cr(SCN)_3 + 4H_2O$. Hält $3H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit: M., *G.* **25** II, 374; SP., *Ж.* **28**, 334. — *Chromammoniumrhodanüre (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 243). Das bei der Darstellung und darauf folgender Trennung in kaltem Wasser nicht gelöste *Salz (*S. 1275, Z. 25 v. o.*) ist nach WERNER das Guanidinsalz $CN_3H_6.N_2H_6.Cr(SCN)_4$. Ein Salz von der Zusammensetzung $Cr(SCN)_3.N_2H_6.2H_2O$ entsteht durch Oxydation des Salzes *$NH_4.N_2H_6.Cr(SCN)_4$ (*S. 1275, Z 29 v. u.*) mit warmer, verdünnter Salpetersäure; es ist isomer mit dem von NORDENSKJÖLD durch Oxydation mittels H_2O_2 erhaltenen Salz, schwächer und mehr gelbroth gefärbt und in Wasser leichter löslich (W.). — $N_2H_6.Cr(SCN)_4.NO$. *B.* Aus dem Salz $NH_4.N_2H_6.Cr(SCN)_4$ durch vorsichtige Behandlung mit kalter, verdünnter Salpetersäure oder mit salpetrigsauren Salzen in angesäuerter Lösung. Grosse, schwarze, prismatische Krystalle (W.).

$Cl_2Co(NH_3)_4.SCN$. Grüner, krystallinischer Niederschlag (W., *Z. a. Ch.* **14**, 37). — $Co(NH_3)_4(SO_3)(SCN).2H_2O$ (HOFMANN, REINSCH, *Z. a. Ch.* **16**, 384). — Luteokobaltrhodanid $Co(NH_3)_6(SCN)_3$. Orangegelbe Täfelchen (MIOLATI, *Z. a. Ch.* **23**, 241). — Doppelsalze desselben: $Co(NH_3)_6(SCN)_3.2Hg(SCN)_2$ (M.). — $2Co(NH_3)_6(SCN)_3.3Pt(SCN)_4$ (M.). — **$Co(NH_3)_6(SCN)_3.2AgSCN$ (M.).**

Rhodanatonitritotetramminkobaltsalze $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]X$: MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 111. — Chlorid $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Cl$. *B.* Chloronitritotetramminkobaltchlorid wird in wässeriger Lösung bei 80° mit Rhodankalium versetzt und nach einiger Zeit mit Salzsäure gefällt. Das Salz fällt in bräunlich-goldgelben Blättchen aus; beim Umkrystallisiren aus Wasser wird es in Nadeln oder Prismen erhalten. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Br$. Braungelbe Nadeln aus Wasser. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]J$. Gelbbraune Schuppen. — Perjodid $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]J_2$. Violettschimmernde, braune Nadeln. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]NO_3$. Braungelbe Blättchen. — **Rhodanid $(Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]SCN$. Braungelbe Nadeln.**

Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze $[Co(C_2H_8N_2)_2(SCN)_2]X$: MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 123. Das Chlorid $[Co(C_2H_8N_2)_2(SCN)_2]Cl$ entsteht neben Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltrhodanid (S. 722) aus Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (S. 626) beim Kochen mit Rhodankalium. Es scheidet sich in rothen, glänzenden Krystallen aus, während das Isomere gelöst bleibt. Nadeln oder Prismen mit schiefen Endflächen, $1H_2O$ enthaltend. Löslich in warmem Wasser. — $[Co(C_2H_8N_2)_2(SCN)_2]Br + 1H_2O$. Gelbrothe Tafeln. — $[Co(C_2H_8N_2)_2(SCN)_2]J + 1H_2O$. Kleine, wahrscheinlich trikline Krystalle. — $[Co(C_2H_8N_2)_2(SCN)_2]NO_3$. Rothe, vierseitige Prismen. — **$[Co(C_2H_8N_2)_2(SCN)_2]_2SO_4$. Krystallisirt mit 5 oder $6H_2O$ in rhomboïdalen Tafeln. — Rhodanid** $[Co(C_2H_8N_2)_2(SCN)_2]SCN$. Vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. — Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze. $[ClCo(C_2H_8N_2)_2(SCN)]Cl$. Dunkelviolette Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* **22**, 155). — $[ClCo(C_2H_8N_2)_2(SCN)]SCN$. *B.* Beim Kochen conc. Lösungen von Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und Rhodankalium (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* **22**, 154). Schwarze Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, mit tiefblauer Farbe. Lagert sich beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Dirhodanatodiäthylendiaminkobaldchlorid (s. o.) und die analoge Diisorhodanatoverbindung um. — Dichlorodiäthylendiaminkobaltrhodanid $[Cl_2Co(C_2H_8N_2)_2]SCN$. *B.* Aus Diäthylendiaminpraseokobaltchlorid und Rhodankalium (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* **22**, 153). Smaragdgrüne Krystalle aus Wasser.

Diäthylendiaminnickelrhodanid $[Ni(C_2H_8N_2)_2](SCN)_2$. *B.* Aus Diäthylendiaminnickelbromid (s. S. 626) und Rhodankalium (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 231). Man erhält zwei isomere Verbindungen — blauviolette, schwerlösliche Platten und violettrosa gefärbte, leichtlösliche Nadeln. — Propylendiaminnickelrhodanid $[Ni(C_3H_{10}N_2)](SCN)_2 + 1H_2O$. *B.* Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Nickelsulfat und 1 Mol.-Gew. 1,2-Propylendiamin wird mit Rhodankalium eingedampft (W., *Z. a. Ch.* **21**, 239). Grünblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Dipropylendiaminnickelrhodanid $[Ni(C_3H_{10}N_2)_2](SCN)_2$. *B.* Aus Dipropylendiaminnickelbromid (s. S. 630) und Rhodankalium (W., *Z. a. Ch.* **21**, 232). In heissem Wasser mit dunkelblauer Farbe löslich. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Tripropylen-

diaminnickelrhodanid $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3](SCN)_2$. Rothviolette Krystallnadeln aus Wasser (W., *Z. a. Ch.* **21**, 218).

$Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$. Weisses, krystallinisches Pulver, verliert das NH_3 sehr schnell. — $Cu_2(NH_3)_5(SCN)_2$. Schwarzes Pulver, sehr unbeständig. — $Cu(NH_3)_4(SCN)_2$. Tiefblaue Krystalle, verliert an der Luft sofort NH_3 (RICHARDS, MERIGOLD, *Z. a. Ch.* **17**, 245).

Metallsalze, welche sich von der Isoform H.N:C:S der Rhodanwasserstoffsäure ableiten: MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 91. Isorhodanatopentamminkobaltsalze $[Co(NH_3)_5(NCS)]X_2$ entstehen beim Erwärmen von Lösungen von Aquopentamminkobaltsalzen in Gegenwart von Essigsäure mit Rhodankaliumlösung (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* **22**, 101). — Durch Einwirkung von Chlor entstehen aus ihnen Hexamminkobaltsalze. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$. Ziegelrothes Krystallplver. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2.PtCl_2$. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2.PtCl_4$. Fast unlöslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Br_2$. Fleischfarbene Krystallkörner. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]J_2$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)](NO_2)_2$. Gelbrothe Krystalle aus Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)](NO_3)_2$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Ag.(NO_3)_3$. *B.* Aus Isorhodanatopentamminkobaltnitrat bei Zusatz von $AgNO_3$. Gelbbraune Kryställchen aus Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]SO_4 + 2H_2O$. Gelbrothe, metallglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Rhodanid $[Co(NH_3)_5(NCS)](SCN)_2$. Bordeauxrothe Krystalle.

Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze $[Co(C_2H_8N_2)_2(NCS)_2]X$: MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 127. *B.* Siehe die isomeren Dirhodanatoverbindungen (S. 721). — Durch Einwirkung von Chlor gehen sie in Diäthylendiamindiamminkobaltsalze über. — Chlorid $[Co(C_2H_8N_2)_2(NCS)_2]Cl + H_2O$. Rubinrothe, trikline Krystalle. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das Salz in dunkleren Krystallen, welche $1^1/_2 H_2O$ enthalten und schnell verwittern. Wird die heisse, wässerige Lösung des Chlorides mit NH_3 versetzt, so entsteht Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltrhodanid (s. u.). — $[Co(C_2H_8N_2)_2(NCS)_2]Br + 1^1/_2 H_2O$. Trikline Tafeln, welche an der Luft verwittern. — $[Co(C_2H_8N_2)_2(NCS)_2]J + H_2O$. Vierkantige Prismen. — $[Co(C_2H_8N_2)_2(NCS)_2]NO_3 + H_2O$. Sechsseitige, prismatische Säulen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $[Co(C_2H_8N_2)_2(NCS)_2]SO_4H + H_2O$. Rubinrothe, dünne, vierkantige Säulen aus schwefelsäurehaltigem Wasser oder tiefrothe, dicke Tafeln aus reinem Wasser. — Rhodanid $[Co(C_2H_8N_2)_2(NCS)_2]SCN$. Wird unter verschiedenen Bedingungen entweder wasserfrei oder in verschiedenartigen Krystallen mit $1H_2O$ erhalten. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

*Alkylrhodanide CN.SR (*S. 1277—1280*).

***Methylrhodanid** $C_2H_3NS = CH_3.S.C:N$ (*S. 1278*). Wird durch unterchlorigsaure Salze zu Methansulfosäure (S. 134), Stickstoff und CO_2 oxydirt (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838).

***Aethylrhodanid** $C_3H_5NS = C_2H_5.SCN$ (*S. 1278*). Wird durch Chlorkalk unter Stickstoffentwickelung zu Aethansulfosäure bezw. Schwefelsäure, durch Natriumhypochlorit ohne Stickstoffentwickelung unter Bildung von Cyannatrium oxydirt (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). Reagirt mit Kupferacetessigester unter Bildung von Kupfercyanacetessigester (S. 683), Aethyldisulfid und Kupfermercaptid (KOHLER, *Am.* **22**, 67).

***Chloräthylrhodanid** $C_3H_4NClS = ClCH_2.CH_2.SCN$ (*S. 1278*). Durch Einwirkung auf Natracetessigester entsteht α-Rhodanäthylacetessigester (S. 689) (KOHLER, *Am.* **22**, 79).

Thioäthylrhodanid, 2-Rhodanäthanthiol(1) $C_3H_5NS_2 = HS.CH_2.CH_2.SCN$. Kupfermercaptid $CuS.CH_2.CH_2.SCN$. *B.* Bei der Einwirkung von Kupferacetessigester auf Aethylensulfocyanat (KOHLER, *Am.* **22**, 73). — Weisser Niederschlag.

Disulfocyandiäthyldisulfid $C_6H_8N_2S_4 = NCS.CH_2.CH_2.S.S.CH_2.CH_2.SCN$. *B.* Bei der Einwirkung von Kupferacetessigester auf Aethylensulfocyanat (KOHLER, *Am.* **22**, 73). — Farbloses Oel. Zersetzt sich bei der Destillation. Giebt beim Erwärmen mit KOH Aethylentetrasulfid $\begin{matrix} CH_2.S.S.CH_2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH_2.S.S.CH_2 \end{matrix}$.

3-Chlorpropylrhodanid(1) $C_4H_6NClS = CNS.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-1-Brompropan und KSCN (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1225). — Kp: 222—223°.

Epithiocyanhydrin $C_4H_5ONS = \overbrace{CH_2.CH}^{O}.CH_2.SCN$. *B.* Aus Epichlorhydrin oder Epibromhydrin und Rhodankalium bei 40—50° (ENGLE, *Am. Soc.* **20**, 676). — Dunkelrothe Flüssigkeit von Knoblauchgeruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Nicht destillirbar. Mit Jodmethyl entsteht Epihydrindimethylsulfinjodid.

***Methylenrhodanid** $C_3H_2N_2S_2 = CH_2(SCN)_2$ (*S. 1279*). Wird durch Hypochlorite zu Methandisulfosäure oxydirt (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838).

αβ-Dithiocyanhydrin $C_5H_6ON_2S_2 = CH_2(SCN).CH(SCN).CH_2.OH$. *B.* Man erhitzt

Dibromhydrin mit Rhodankalium im Rohr 8 Stunden lang auf 110—115°, unter Zusatz von etwas Alkohol (ENGLE, *Am. Soc.* **20**, 672). — Oelige Flüssigkeit, die nicht ganz rein zu erhalten ist. Nicht destillirbar. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Iminomethenoxypropendisulfid-Chlorhydrat (s. u.).

Iminomethenoxypropendisulfid-Chlorhydrat $C_4H_7ONS_2.HCl = \begin{matrix} CH_2(OH).CH.S \\ CH_2.S \end{matrix} > C:NH_2Cl$. *B.* Man reducirt $\alpha\beta$-Dithiocyanhydrin (s. o.) mit Zinn und Salzsäure, entzinnt mit H_2S und dampft ab (ENGLE, *Am. Soc.* **20**, 672). — Durchsichtige, farblose, tetragonale Krystalle aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

*Säurerhodanide (*S. 1280—1281*).

Palmitylrhodanid $C_{17}H_{31}ONS = C_{15}H_{31}.CO.SCN$. *B.* Beim Kochen von Palmitinsäurechlorid mit Bleirhodanid und Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 1594). — Weiche Masse.

***Alkylthiocarbonimide, Senföle** R.N:CS (*S. 1281—1284*). *Darst.* Man behandelt die primäre Alkoholbase (1 Mol.-Gew.) mit Alkohol und CS_2, verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Quecksilberchlorid (1 Mol.-Gew.) (PONZIO *G.* **26** I, 324; vgl. HOFMANN, *B.* **7**, 811).

S. 1281, Z. 7—8 streiche die Worte: „Ebenso wenig kennt man den Rhodaniden isomere Salze $\overset{I}{Me}$*.NCS". Vgl, Werner, Z. a. ch.* **22**, *98.*

***Methylsenföl** $C_2H_3NS = CH_3.NCS$ (*S. 1282*). Mit Brom, $CHCl_3$ und Alkohol entsteht 3-Thio-2,4-Dimethylbiazsulfolidon(5)-Tribromid $C_4H_6ON_2S_2.Br_3$ (s. u.). Mit Brom, Aether, CS_2 und Alkohol entsteht ab-Dimethylthiocarbamindisulfid (S. 718).

3-Thio-2,4-Dimethylbiazsulfolidon(5) $C_4H_6ON_2S_2 = \begin{matrix} CH_3.N—CS \\ OC.S.N.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Tribromid $C_4H_6ON_2S_2.Br_3$ entsteht bei allmählichem Eintragen von Brom, gelöst in 2 Thln. $CHCl_3$, in die Lösung von 10 g Methylsenföl in 20 g $CHCl_3$ + 6 ccm Alkohol von 96% (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 168). Man zerlegt das Tribromid durch Soda. — Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Siedet fast unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Bei der Reduction mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entsteht ab-Dimethylthioharnstoff (S. 738). Mit alkoholischem Ammoniak entstehen ab-Dimethylthioharnstoff und Methylthioharnstoff (?). Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in H_2S und Methylamin. Beim Kochen mit Anilin entsteht Triphenylthiobiuret. H_2S zerlegt das Tribromid $C_4H_6ON_2S_2.Br_3$ unter Bildung von Methylmethyliminothiodisulfazolidin (s. u.). — $C_4H_6ON_2S_2.HCl$. Schmelzp.: 223°. — $C_4H_6ON_2S_2.HCl.AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 182°. — Quecksilberdoppelchlorid. Schmelzp.: 216°. — $C_4H_6ON_2S_2.HBr$. *B.* Aus dem Tribromid und Wasser, oder Alkohol, SO_2 u. s. w. (FR., A.). Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 227°. Unlöslich in $CHCl_3$.

Tribromid $C_4H_6ON_2S_2.Br_3$. Orangefarbene Säulen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 158° (FREUND, ASBRAND). Unlöslich. Raucht an der Luft

1-Methyl-2-Methylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin $C_4H_6N_2S_3 = \begin{matrix} CH_3.N:C—N.CH_3 \\ S.S.CS \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in 3-Thio-2,4-Dimethylbiazsulfolidon(5)-Tribromid (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 174). Beim Kochen des isomeren Dimethyliminodimethylentrisulfids (s. u.) mit conc. Bromwasserstoffsäure (FR., A.). Das Hydrobromid entsteht durch Auflösen eines Gemisches aus 10 g wässeriger Methylaminlösung von 33% und 8 g CS_2 in Alkohol und darauf folgenden Zusatz von Brom, gelöst in 2 Thln. $CHCl_3$ (FR., A.). — Perlmutterglänzende, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Addirt 3 At.-Gew. Brom. Geht beim Erhitzen, wie auch beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak in 2,5-Dimethyliminodimethylentrisulfid (s. u.) über. — $C_4H_6N_2S_3.HCl$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 227°. — $C_4H_6N_2S_3.HBr$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 248°. — $C_4H_6N_2S_3.HNO_3$. Grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 130—132° (unter Zersetzung). — $C_4H_6N_2S_3.H_2SO_4$. Lange Säulen. Schmelzp.: 221°.

Tribromid $C_4H_6N_2S_3.Br_3$. Dunkelorangefarben. Leicht zersetzlich (FREUND, ASBRAND).

2,5-Dimethyliminodimethylentrisulfid $C_4H_6N_2S_3 = \begin{matrix} CH_3.N:C—S \\ S.S.C:N.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen oder besser beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak von 1-Methyl-2-Methylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin (s. o.) (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 179). — Grünlichweisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht

in $CHCl_3$. Liefert mit Brom ein Bromid vom Schmelzp.: 127—128°. Wird beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure (auch beim Kochen mit Anilin), wie auch beim Auflösen in Vitriolöl in 1-Methyl-2-Methylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin zurückverwandelt. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Schwefel und Methylthioharnstoff (S. 738). Bei der Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure + Alkohol entsteht ab-Dimethylthioharnstoff (S. 738). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht Methylamin.

***Aethylsenföl** $C_3H_5NS = C_2H_5.N:CS$ (*S. 1282*). Schmelzp: —5,9° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 158). Mit Brom (+ $CHCl_3$ und Alkohol) unter Kühlung entsteht 3-Thio-2,4-Diäthylbiazsulfolidon(5)-Tribromid $C_6H_{10}ON_2S_2.Br_3$ (s. u.). Mit Brom + Ligroïn entsteht 1-Aethyl-2-Aethylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin-Bromid (s. u.).

3-Thio-2,4-Diäthylbiazsulfolidon(5) $C_6H_{10}ON_2S_2 = \begin{matrix} C_2H_5.N-CS \\ \vdots \quad \vdots \\ OC.S.N.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Tribromid entsteht beim Eintragen unter Kühlung von 30 g Brom, gelöst in 30 g $CHCl_3$, in 10 g Aethylsenföl, verdünnt mit 50 g $CHCl_3$ und 5 ccm Alkohol von 96% (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 184). Das Hydrobromid entsteht beim Kochen des Tribromids mit Alkohol (Darstellung). Man fällt es durch Aether und zerlegt es durch Soda. — Nadeln oder monokline Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 45°. Siedet unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Nitrobenzol, äusserst leicht in $CHCl_3$. Bei der Reduction mit Zink + alkoholischer Salzsäure, beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, wie auch beim Erwärmen mit $(NH_4)_2S$ entsteht ab-Diäthylthioharnstoff (S. 738). Beim Kochen mit Anilin entsteht Triphenylthiobiuret. — $C_6H_{10}ON_2S_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. — $(C_6H_{10}ON_2S_2.HCl)_2.3HgCl_2$. Niederschlag. Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 131—132°. — $(C_6H_{10}ON_2S_2.HCl)_2.AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 167,5°. — $C_6H_{10}ON_2S_2.HBr$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 202°. — $C_6H_{10}ON_2S_2.HJ$. Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°.

Tribromid $C_6H_{10}ON_2S_2.Br_3$. Orangerothe Prismen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 180—181° (unter Zersetzung) (FREUND, BACHRACH). Unlöslich in Benzol, Ligroïn, $CHCl_3$ und Aether. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol entsteht bromwasserstoffsaures 3-Thio-2,4-Diäthylbiazsulfolidon(5).

1-Aethyl-2-Aethylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin $C_6H_{10}N_2S_3 = \begin{matrix} C_2H_5.N:C-N.C_2H_5 \\ \vdots \quad \vdots \\ S.S.CS \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eintragen unter Kühlung von Brom, gelöst in $CHCl_3$, in die Lösung von 33 g wässeriger Aethylaminlösung von 33% in 20 g CS_2 und 5—6 ccm absolutem Alkohol und Zersetzen des Productes durch Wasser, Alkohol u. s. w. (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 192). Aus Aethylsenföl und Brom in Gegenwart von Ligroïn und Zersetzen des entstandenen Bromids durch Alkohol u. s. w. — Lange, gelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 29,5°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. Bei der Reduction mit alkoholischer $(NH_4)_2S$ entsteht ab-Diäthylthioharnstoff (S. 738). Zerfällt mit conc. Bromwasserstoffsäure bei 155° in S, H_2S, Aethylamin u. s. w. — $C_6H_{10}N_2S_3.HCl$. Gelbe Nädelchen (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 175°. Wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt. — $C_6H_{10}N_2S_3.HBr$. Kanariengelbe Säulen (aus bromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 207°. Beständiger als das Hydrochlorid. — $C_6H_{10}N_2S_3.HNO_3$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 70—72°. — $C_6H_{10}N_2S_3.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—178°.

***2,3-Dibrompropylsenföl** $C_4H_5NBr_2S = CH_2Br.CHBr.CH_2NCS$ (*S. 1282*). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht der Brompropylenpseudothioharnstoff (S. 739). Beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° entsteht μ-Aethoxy-γ-Brompenthiazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 49) (DIXON, *Soc.* **69**, 32).

***Butylsenföle** $C_5H_9NS = C_4H_9.NCS$ (*S. 1282*).

c) ****Secundäres Butylsenföl*** $(CH_3)(C_2H_5)CH.NCS$ (*S. 1282*). *Darst.* Zerschnittenes, trockenes Löffelkraut (Cochlearia off.) ohne Blüthen wird mit 1/5 seines Gewichts weissen, gepulverten Senfmehls und mit Wasser zu einem Brei angerührt, eine Nacht stehen gelassen und am anderen Morgen aus einer verzinnten Blase destillirt. Das so erhaltene „Löffelkrautöl" besteht fast ganz aus secundärem Butylsenföl und enthält vielleicht etwas Limonen (GADAMER, *Ar.* **237**, 94). — $[\alpha]_D$: ca. +53°.

***Amylsenföle** $C_6H_{11}NS$ (*S. 1282*).

c) ***Normal-Amylsenföl*** $C_5H_{11}.NCS$. Kp: 193,4° (corr.) (KALCKHOFF, Privatmitth.).

Heptylsenföl $C_8H_{15}NS = C_7H_{15}.NCS$. Flüssig. $Kp_{732,9}$: 238° (i. D.) (PONZIO, *G.* **26** I, 326).

Sec. Undekylsenföl $C_{12}H_{23}NS = (C_9H_{19})(CH_3)CH.NCS$.. Flüssig. Kp: ca. 270° (nicht unzersetzt). Kp_{17}: 163—164° (PONZIO, *G.* **24** I, 285).

*Allylsenföl $C_4H_5NS = CH_2:CH.CH_2.NCS$ (*S. 1283*). Die Bildungsgleichung (*Z. 10 v. o.*) aus myronsaurem Kalium ist zu modificiren: $C_{10}H_{16}NS_2O_9K + H_2O = C_3H_5.NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$ (GADAMER, *Ar.* **235**, 51). — Unter —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100—105° etwas Schwefelkohlenstoff (G., *Ar.* **235**, 53). Wird von Hypochloriten nur schwach angegriffen (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). N_2H_4 erzeugt Hydrazindithiodicarbonallylamid (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

Quantitative Bestimmung: GADAMER, *Ar.* **235**, 58; **237**, 110, 374; FÖRSTER, *L. V. St.* **50**, 418; HASELHOFF, *C.* **1898** I, 1070; GRÜTZNER, *Ar.* **237**, 187.

*Senfölsilbersulfat, Sinigrinsaures Silber $C_4H_5O_4NAg_2S_2 + H_2O = C_3H_5N:C(SAg).O.SO_2.OAg + H_2O$ (vgl. GADAMER, *Ar.* **237**, 120). Krystallinisch. Entsteht nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O_9NS_2K$ (Sinigrin, s. Spl. zu Bd. III, S. 598) $+ 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3$ (G., *Ar.* **235**, 64).

Senfölsilbersulfat-Ammoniak ($C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + 2NH_3$). *Darst.* Scheidet sich nach dem Auflösen von Senfölsilbersulfat in Ammoniak rasch aus (G.). — Glänzende, weisse Nadeln.

Crotylisosulfocyanat $C_5H_7NS = CH_3.CH:CH.CH_2.NCS$. *B.* Aus 1-Brombuten(2) (S. 51) und Rhodankalium (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 262). — Rettigartig riechende Flüssigkeit. Kp_{50}: 83—85°. D^0: 0,9927.

Camphelylsenföl $C_{10}H_{17}NS = C_9H_{17}.N:CS$ (vgl. S. 621). Schmelzp.: 24° (ERRERA, *G.* **23** II, 506). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetonsenföl $C_7H_{11}ONS = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NCS$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Diacetondithiocarbaminsäure (S. 718) in 150 ccm siedendem Wasser mit 9 g $HgCl_2$ und destillirt im Dampfstrom (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1044). — Oel. Destillirt nicht unzersetzt

Senfölameisensäureäthylester, Carboxäthylthiocarbimid $C_4H_5O_2NS = SC:N.CO_2.C_2H_5$ *s. S. 689.*

S. 1285, Z. 14 v. u. statt: „[2] 39, 117" lies: „[2] 39, 197".
*S. 1285, Z. 9 v. u. statt: „**31**, 197" lies: „**32**, 197".*

Kanarin (gelber Farbstoff). Aus Rhodankalium durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure hergestellt (MILLER, D.R.P. 32356, *Frdl.* I, 565; MARKOWNIKOW, *B.* **17** Ref., 279).

*Persulfocyansäuren $C_2H_2N_2S_3$ (*S. 1286—1287*). a) ***Isopersulfocyansäure*** $\begin{matrix}CS.NH\\ \cdot\\ NH.CS\end{matrix}>S$ (*S. 1286—1287*). *Darst.* Durch Einwirkung von 100 Thln. Schwefelsäure (D: 1,44) auf 100 Thle. KNCS, in 60 Thln. Wasser gelöst, in der Kälte und Umkrystallisation des nach einigen Tagen abfiltrirten, rohen Productes aus heissem Wasser (CHATTAWAY, STEVENS, *Soc.* **71**, 607). — Giebt bei der Erhitzung mit Wasser auf 200° Rhodanammonium, CO_2, H_2S, S und Wasserstoffhypersulfid. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erfolgt fast quantitativ Spaltung in Thioharnstoff (S. 737) und Schwefelkohlenstoff: $C_2H_2N_2S_3 + 2H = CH_4N_2S + CS_2$ (CH., ST., *Soc.* **71**, 833). Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure entsteht Thioharnstoff, Rhodanwasserstoffsäure und Ammoniumsulfat.

b) ***Normale Persulfocyansäure*** $S<\begin{matrix}N{=\!=}C.SH\\ \cdot\\ C(SH):N\end{matrix}$ (*S. 1287*). Beim Erwärmen mit Methylanilin entsteht Phenylmethyldithiobiuret (Spl. zu Bd. II, S. 399).

*Chrysean $C_4H_5N_3S_2$ (*S. 1288*). Constitution: HS.CH(CN).NH.CH(CN).SH. *B.* Aus Thioformamid (S. 697) und conc. KCN-Lösung (HELLSING, *B.* **32**, 1497).

*Verbindung $C_5H_5N_3Cl_6S$ (*S. 1288*). *Identisch mit Hexachlordiäthylidenthioharnstoff-ammoniak, s. Hptw. S. 1330, Z. 23 v. u.*

*Selencyanwasserstoff CHNSe (*S. 1288*). *K.CNSe. Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* **24** II, 400.

3. *Carbamid, Harnstoff $CH_4ON_2 = CO(NH_2)_2$ (*S. 1290*). *V.* In der Haifischgalle (HAMMARSTEN, *H.* **24**, 323). Im normalen Säugethiermuskel (SCHÖNDORFF, *C.* **1899** I, 891). Gehalt von Gänseblut, Schweineblut, Menschenblut, Frauenmilch, Fruchtwasser an Harnstoff: SCHÖNDORFF, *C.* **1899** I, 892. Im wässerigen Extracte des Gehirns (GULEWITSCH, *H.* **27**, 81). Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 Stunden pro Kilogramm Körpergewicht: 0,51 g (PLATT, *C.* **1897** II, 75). — *B.* Harnstoff wird in der Leber aus kohlensaurem bezw. carbaminsaurem Ammoniak (v. SCHRÖDER, *A. Pth.* **15**, 364; **19**, 373), sowie auch aus aliphatischen Aminosäuren (Glykokoll, Leucin, Asparaginsäure)

gebildet (SALASKIN, *H.* **25**, 128). Durch Erhitzen einer Lösung von CO in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung (5—6 Stunden) auf 105° (JOUVE, *C. r.* **128**, 114). Bei der Bildung von Harnstoff aus Kohlendioxyd und Ammoniak kann eine bessere Ausbeute (3,2 % bis 9,5 %) erzielt werden, wenn die zu ca. $^2/_3$ mit Ammoniumsesquicarbonat angefüllten Röhren ca. 6 Stunden lang auf 130° erhitzt, dann geöffnet werden, damit die entstandene CO_2 entweicht, und diese Operationen mehrmals wiederholt werden (BOURGEOIS, *Bl.* [3] **17**, 474). Geschwindigkeit u. s. w. der Umwandlung von Ammoniumcyanat (S. 719) in Harnstoff: WALKER, HAMBLY, *Soc.* **67**, 751; WALKER, KAY, *Soc.* **71**, 489. Bildung von Harnstoff durch Oxydation von Fettkörpern (auch stickstofffreien) mit $KMnO_4$, in Gegenwart von Ammoniak: HOFMEISTER, *J. Th.* **1896**, 744. — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. KCN mit einer verdünnten Lösung von 1,144 Thln. NaClO, erwärmt nach $^1/_2$ Stunde und dampft dann mit 2 Thln. $(NH_4)_2SO_4$ ab (REYCHLER, *Bl.* [3] **9**, 427). Man kocht die wässerige Lösung eines Guanidinsalzes 10—15 Minuten lang mit der äquivalenten Menge Baryt (FLEMMING, *Ch. Z.* **24**, 56).

S. 1290, Z. 4 v. u. statt: „A. ch. [2]" lies: „A. ch. [3]".

Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 709. Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht etwas Ammoniumcyanat (WALKER, HAMBLY, *Soc.* **67**, 751). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht hauptsächlich CO_2 und wenig Stickstoff (DE CONINCK, *C. r.* **128**, 365). Beim Behandeln des Nitrats mit Vitriolöl entsteht Nitroharnstoff (s. u.). 1 Mol.-Gew. N_2H_4 erzeugt bei 100° Semicarbazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483), mit $^1/_2$ Mol.-Gew. N_2H_4 entsteht bei 140° Hydrazodicarbonamid (Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu). Mit $COCl_2$ (+ Toluol) bei 100° entsteht erst Carbonyldiharnstoff (S. 732) und dann Cyanursäure (S. 719). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester (S. 167) entstehen Cyanursäure und NH_4Cl; mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Chlorameisensäureester entstehen Allophansäureester (S. 733), Cyanursäure, NH_4Cl und wenig Biuret (S. 733) (SCHIFF, *A.* **291**, 372). Beim Erhitzen mit Acetylurethan (S. 714) auf 140° entsteht Acetoguanamid (Hptw. Bd. IV, S. 1120). Mit Formaldehyd und verdünnter Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_5H_{10}O_3N_4$. Harnstoff lässt sich durch Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN's Methode nicht benzoyliren; bei Gegenwart von Pyridin entsteht ein Product vom Schmelzp.: 185° bis 186° (Benzoylharnstoff?), welches beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Benzoylbiuret (Spl. zu Bd. II, S. 1172) übergeht (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 269).

*Quantitative Bestimmung des Harnstoffes (*S. 1292*). 1) *Durch Zersetzung mit Baryumchlorid (*S. 1292*). Die *Methode von MÖRNER und SJÖQUIST in ihrer ursprünglichen Form giebt zu hohe Resultate; Modification derselben: SALASKIN, ZALESKI, *H.* **28**, 73.

S. 1292, Z. 21 v. o. statt: „A. 65, 875" lies: „A. 65, 375".

2) *Gasometrisch (*S. 1292*). Man zerlegt den Harnstoff durch eine Lösung von 10 g Quecksilber in 150 ccm Salpetersäure (D: 1,4), verdünnt mit 140 ccm Wasser, und misst das entwickelte Gas (CO_2 und Stickstoff). 1 g Harnstoff liefert 724 ccm Gas bei 0° und 760 mm (RIEGLER, *Fr.* **33**, 49). Tabelle hierzu: VANINO, *Fr.* **34**, 56. Ueber Ureometer vgl.: MOREIGNE, *C.* **1897 I**, 1069, 1171; DELLA TORRE, *C.* **1897 II**, 60; CHASSEVANT, *C.* **1898 I**, 527; DE BÖTHLING, *C.* **1898 II**, 1287.

*Verbindungen des Harnstoffes mit Mineralsäuren (*S. 1294*). *$CH_4ON_2.HNO_3$. Schmelzp.: 163° (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 97). — Harnstoff wird in einer wässerigen Lösung, wenn dieselbe zwei oder mehr Procent des Harnstoffes enthält, von einer salzsauren Lösung der Phosphorwolframsäure gefällt (CHASSEVANT, *Bl.* [3] **19**, 255).

*Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren (*S. 1294*). Tribrombrenztraubensaurer Harnstoff $CH_4ON_2.C_3HO_3Br_3$. Krystalle. Schmelzp.: 125° (BÖTTINGER, *B.* **27** Ref., 882). — *Oxalsaurer Harnstoff $2CH_4ON_2.C_2H_2O_4$. 100 Thle. Aether lösen bei Zimmertemperatur 0,002 Thl. (GOTTLIEB, *A. Pth.* **42**, 242). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 712. — Glycinharnstoff $CH_4ON_2 + NH_2.CH_2.CO_2H$. Grosse Krystalle (MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 575). — Pikrat $CH_4ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (unter Zersetzung) (SMOLKA, *M.* **6**, 920). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 54 Thln. Wasser und bei 18° in 16,385 Thln. Alkohol (von 95 %).

S. 1294, Z. 7 v. u. statt: „J. pr. 35, 5" lies: „J. pr. 35, 51".

*Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen (*S. 1294—1295*). Die Verbindungen des Harnstoffes mit Quecksilberoxyd und dessen Salzen können als Derivate eines Mercuriobarnstoff genannten zweiwerthigen Radicals $\left(CO<^{NHgH}_{NHgH}\right)''$ aufgefasst werden (RUSPAGGIARI, *G.* **27** I, 1). — *$2HgO.CH_4ON_2 = CO(NHgHOH)_2$. *B.* Entsteht auch aus Harnstoff und HgO (R., *G.* **27** I, 3). Besitzt alkalische Reaction. Mit KJ entstehen Harnstoff, Aetzkali und HgJ_2. — *$HgCl_2.CH_4ON_2$. Constitution nach RUSPAGGIARI: $CO(NHgHCl)_2 + CO(NH)_2.2HCl$. *B.* Aus Harnstoff und $HgCl_2$

in conc., siedender Lösung bei Ueberschuss von Harnstoff (R., *G.* **27** I, 6). Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. KJ scheidet HgJ_2 aus. Wird durch $NaHCO_3$ in Mercurioharnstoffchlorid verwandelt. — Mercurioharnstoffchlorid $CO(NH.HgCl)_2$. Mikroskopische Warzen, erhalten durch Eintröpfeln einer Sublimatlösung von 4% in eine mit $NaHCO_3$ versetzte Harnstofflösung (R., *G.* **27** I, 5). Unlöslich in Wasser. Mit KJ entsteht ein Niederschlag von HgJ_2. — $CO(NH.HgNO_3)_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Harnstoff in Methylalkohol mit einer, mit wenig Salpetersäure versetzten Lösung von $Hg(NO_3)_2$ in Methylalkohol (R.). — * $Hg(NO_3)_2.(CH_4ON_2)_2.HgO$. Entspricht der Formel $CO(NH.HgNO_3)_2 + CH_4ON_2$ (R., *G.* **27** I, 10). — Die Liebig'sche Verbindung * $Hg(NO_3)_2(CH_4ON_2)_2.2HgO$ konnte Ruspaggiari nicht erhalten (*G.* **27** I, 11). — * $Hg(NO_3)_2.(CH_4ON_2)_2.3HgO = OH.Hg.NH.CO.NH.Hg(NO_3) + H_2O$. — $CO{<}^{NH.Hg}_{NH.Hg}{>}SO_4$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in Warzen umwandelt, erhalten aus wässeriger Harnstofflösung mit $HgSO_4$ (R., *G.* **27** I, 11). — Acetat $CO(NH.Hg.C_2H_3O_2)_2$. Mikroskopische Prismen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R., *G.* **27** I, 12). — *Harnstoffchromoxyd {(Sell, *J.* **1882**, 381;} **1889**, 1947). — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2Cl_6.6HgCl_2$. Hellgrüner, schuppiger Niederschlag. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2Br_6 + 6H_2O$. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2Br_6.6Br_2$. Grosse, bronzegelbe Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2J_6$. Glänzende, grüne Prismen. Unlöslich in Wasser. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2J_6.6J_2$. Rothbraune, sechsseitige Tafeln oder rhomboëdrische, schwarze Prismen. — * $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2(NO_3)_6$. Monokline (*J.* **1889**, 1949) Krystalle. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2(CO_2)_3.J_6$. *B.* Aus dem Jodid und Ammoniumsesquicarbonat (Sell, *J.* **1889**, 1948). Seideglänzende, gelbliche oder braune Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2(SO_4)_3.Br_6$. Grüne Nadeln. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2(SO_4)_3.J_6$. Gelblichbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — Verbindungen mit Chromoxalat. $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2(C_2O_4)_3.Cr_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. Glänzende, schwarze, rhombisch-hemiëdrische Krystalle. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2(C_2O_4)_3.Cr_2(C_2O_4)_3 + 29H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2.3Fe(CN)_6 + 17H_2O$. Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2.2Fe(CN)_6 + 8H_2O$. Lange, prismatische Krystalle. — Pikrat $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2.6C_6H_2O_7N_3 + 8H_2O$. Grüngelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol. — $(CH_4ON_2)_6.CrCl.2CrO_3Cl + 1^1/_2H_2O$. Entsteht aus Harnstoff und CrO_2Cl_2 und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in bräunlichgelben Krusten. Wasser scheidet daraus das Salz $(CH_4ON_2)_6.CrCl.Cr_2O_7 + H_2O$ (dunkelgrüne Krystalle aus verdünnter Salzsäure) ab. Mit Ammoniumcarbonat entsteht aus letzterem das Salz $(CH_4ON_2)_{12}.Cr_2.3CrO_4 + 4H_2O$ (lange, dunkelgrüne Nadeln).

Nitroharnstoff $CH_3O_3N_3 = NO_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Eintragen unter Umrühren während $1^1/_2$ Stunde, unterhalb 0°, von 200 g Harnstoffnitrat in 700 ccm stark abgekühlte, reine Schwefelsäure (Thiele, Lachman, *A.* **288**, 281; vgl. *B.* **27**, 1520). Man lässt $^1/_2$ Stunde bei 2—3° stehen, giesst auf Eis und zieht den Niederschlag wiederholt mit 1 L. Wasser bei 55° aus. — Krystallpulver. Scheidet sich aus Alkohol oder Aether amorph ab. Schmilzt unter Zersetzung. Recht schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heisser, conc. Salpetersäure, unlöslich in $CHCl_3$. Elektrische Leitfähigkeit: K bei 20°: 0,00700; Aenderung mit der Temperatur: Bauer, *Ph. Ch.* **23**, 409; *A.* **296**, 98. Vitriolöl spaltet N_2O und wenig HNO_3 ab. Beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge wird HNO_3 abgespalten. Beständig gegen Oxydationsmittel. Bei der Reduction entsteht wenig Semicarbazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Beim Behandeln des Silbersalzes mit CH_3J und Alkohol wird Nitroharnstoff zurückgebildet. Starke Säure. Wird von Diazomethan in Isocyansäure und Nitramid bezw. deren Methylirungsproducte zerlegt. $NO_2.NH.OC.NH_2 = CO:NH + NH_2.NO_2$; daneben entsteht in geringer Menge symm. Methylnitroharnstoff (s. u.) (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 648). — $K.CH_2O_3N_3$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Hg(CH_2O_3N_3)_2$. Niederschlag. Aeusserst schwer löslich in HNO_3 und H_2SO_4, sehr leicht in HCl. — $Ag.CH_2O_3N_3$ (bei 80°). Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend.

Aminoharnstoff, Semicarbazid $NH_2.CO.NH.NH_2$ *s. Spl. zu Bd. I, S. 1483. Daselbst sind auch die zahlreichen aliphatischen Semicarbazid-Derivate aufgeführt, mit Ausnahme der im Hptw. Bd. I, S. 1295—1296 aufgeführten Methyl- und Aethyl-Derivate.*

* **Hydroxylharnstoff, Oxyharnstoff** $CH_4O_2N_2 = NH_2.CO.NH.OH$ (*S. 1296*). *B.* Aus KOCN (1 Mol.-Gew.) und NH_4OCl in kalter, alkoholischer Lösung; man filtrirt vom KCl und dunstet bei ca. 50° ein (Hantzsch, *A.* **299**, 99). — Durch Lösen in Methylalkohol und Einleiten von N_2O_3 entsteht reichlich untersalpetrige Säure (intermediäre Bildung von Nitrosooxyharnstoff $CO(NH_2).N(NO)OH$?).

Iminokohlensäuredioxim (Dihydroxylbiuret) $C_2H_5O_4N_3 = HN[C(OH):NOH]_2$. *B.* Aus Quecksilberdimethyl und Stickstoffperoxyd in Aether bei —15° (Bamberger, Müller,

B. **32**, 3546). — Seideglänzende, verfilzte, ganz geruchlose, weisse Nadeln. Aeusserst zersetzlich, meist kaum $^1/_2$ Stunde haltbar. Zersetzt sich, in ein auf 60° vorgewärmtes Bad gebracht, unter lebhaftem Aufschäumen. In kaltem Wasser mit stark saurer Reaction löslich. Löst sich in Alkalien mit stark orangegelber, bald verblassender Farbe, unter Bildung einer pseudonitrolartigen Säure und Auftreten eines betäubenden Geruches. Durch Mineralsäuren entstehen Ameisensäure, Stickoxydul, Hydroxylamin, CO_2, CO, NH_3 und Stickstoff (?).

***Substituirte Harnstoffe** (*S. 1296—1316*). Nomenclatur der Harnstoffderivate: Maquenne, *Bl.* [3] **9**, 907. 1) *Derivate mit einwerthigen Alkoholradikalen (*S. 1296—1301*).

Symmetrische, dialkylirte Harnstoffe enstehen durch Kochen von Kohlensäureestern der Phenole mit primären Aminen (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **124**, 1102).

Während Methylharnstoff beim Nitriren den asymmetrischen Alkylnitroharnstoff giebt, liefert Aethylharnstoff das symmetrische Nitroproduct (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 653).

***Methylharnstoff** $C_2H_6ON_2 = NH_2.CO.NH(CH_3)$ (*S. 1297*). Wird beim Erhitzen mit überschüssigem Kohlenoxychlorid auf 100° in Dimethylcyanursäure (S. 720) übergeführt, während er mit der berechneten Menge $COCl_2$ Carbonyldimethylharnstoff (S. 732) liefert (E. Fischer, Frank, *B.* **30**, 2614). *Oxalat. Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 715.

O-Methylisoharnstoff $C_2H_6ON_2 = NH_2.C(:NH).OCH_3$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf in wasserfreiem, eisgekühltem Methylalkohol suspendirtes Cyanamidsilber (Hptw. Bd. I, S. 1436) oder durch 7—14 Tage langes Stehenlassen einer Lösung von Cyanamid mit methylalkoholischer Salzsäure (Stieglitz, Mc Kee, *B.* **33**, 810). — $C_2H_6ON_2.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 130° unter Entwickelung von CH_3Cl. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von trockenem Chlorwasserstoff bei 130° in Harnstoff und Chlormethyl zerlegt. — $(C_2H_6NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Blass orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 178° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Symm. ab-Methylnitroharnstoff $C_2H_5O_3N_3 = (CH_3.NH.CO(NH.NO_2)$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben anderen Producten, bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroharnstoff (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 651). — Leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Giebt mit $FeSO_4$ und H_2SO_4 die Nitraminreaction. Beim Erwärmen mit KOH wird Methylamin abgespalten. — Kaliumsalz $C_2H_4O_3N_3.K$. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145° unter Zersetzung.

Unsymm. aa-Methylnitroharnstoff $C_2H_5O_3N_3 = NH_2.CO.N(CH_3).NO_2$. *B.* Beim Nitriren von Methylharnstoff, neben Methylnitramin (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 652). — Leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 156—157° unter Zersetzung. Giebt beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 100° Methylnitramin. — Kaliumsalz $C_2H_4O_3N_3.K$. Nädelchen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 160° unter Zersetzung.

***Dimethylharnstoff** $C_3H_8ON_2$ (*S. 1298*). a) ***ab-Dimethylharnstoff** $CO(NH.CH_3)_2$ (*S. 1298*). Schmelzp.: 100° (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 651).

b) ***aa-Dimethylharnstoff** $NH_2.CO.N(CH_3)_2$ (*S. 1298*). Pikrat $C_3H_8ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Kleine, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 130° (unter Zersetzung) (Zande, *R.* **8**, 224).

aa-Dimethyl-b-Oxyharnstoff $C_3H_8O_2N_2 = OH.NH.CO.N(CH_3)_2$. Nur in wässeriger Lösung aus Dimethylcarbaminsäurechlorid (S. 712) und NH_2OH gewonnen. Die Lösung ist sehr zersetzlich; sie giebt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, mit Kupferacetat einen grünen, schleimigen Niederschlag, ist gegen Säuren sehr unbeständig, reducirt Silberlösung sofort (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 86).

aa-Dimethyl-b-Nitroso-b-Oxyharnstoff $C_3H_7O_3N_3 = OH.N(NO).CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus der wässerigen Lösung des Oxyharnstoffs (s. o.) durch N_2O_3 bei 0° (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 88). — Gelbliches Oel. Mischbar mit Wasser, geht aber leicht in Aether über. Ist in der Kälte gegen Säuren sehr beständig. Wird durch Alkalien und NH_3 bei 0° gespalten in Dimethylamin, CO_2 und untersalpetrige Säure.

S. 1298, Z. 19 v. o. statt: „R. 12, 1164" lies: „B. 12, 1164".

***Aethylharnstoff** $C_3H_8ON_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_5$ (*S. 1298*). *B.* Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylsenföl (S. 724) ohne Verdünnungsmittel (Kjellin, Kuylenstjerna, *A.* **298**, 119). Beim Erhitzen von Aethyloxythioharnstoff (S. 738) in wässeriger oder alkoholischer Lösung (K., K.). — Schmelzp.: 91°. Unlöslich in CS_2.

Symm. ab-Aethylnitroharnstoff $C_3H_7O_3N_3 = NO_2.NH.CO.NHC_2H_5$. *B.* Beim Eintragen unterhalb —5° von 5 g Aethylnitrat in die unter Kühlung und Umrühren bereitete Lösung von 5 g Aethylharnstoff in 50 ccm reiner, conc. Schwefelsäure (Thiele, Lachman, *A.* **288**, 285). Man lässt $^3/_4$ Stunden lang bei unterhalb —5° stehen, giesst auf Eis und extrahirt 3 Mal mit Aether. Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt. — Lange, hygroskopische Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: ca. 130—131°. Schwer löslich in kaltem

Wasser, leicht in Aether. Liefert mit Kalilauge Aethylamin. Wird von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) in Aethylcarbonimid (S. 719) und Methyl- bezw. Dimethyl-Nitramin (S. 597, 599) zerlegt (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 653). — $Ag.C_3H_6O_3N_3$. Blätter. Leicht löslich in Wasser.

S. 1298, Z. 17 v. u. statt: „A. 179, 102" lies: „A. 179, 192".

* Diäthylharnstoff $C_5H_{12}ON_2$ (*S. 1298*). b) ***aa-Diäthylharnstoff*** $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$ (*S. 1298—1299*). — Pikrat $C_5H_{12}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Niederschlag. Schmelzp.: 135° (unter Zersetzung) (ZANDE, *R.* **8**, 224).

Morpholylharnstoff $C_5H_{10}O_2N_2 = O(CH_2.CH_2)_2N.CO.NH_2$. *B.* Aus Morpholinchlorhydrat (S. 647) und Kaliumcyanat in wässeriger Lösung (KNORR, *A.* **301**, 8). — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 110—113°.

***2,3-Dibrompropylharnstoff** $C_4H_8ON_2Br_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (*S 1299*). Wird beim Kochen mit Wasser in Brompropylenpseudoharnstoff-Hydrobromid $C_4H_7ON_2Br.HBr$ (S. 730) verwandelt (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 456).

***aa-Dipropylharnstoff** $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$ (*S. 1299*). — Pikrat $C_7H_{16}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135° (ZANDE, *R.* **8**, 224).

Tetrapropylharnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = CO[N(C_3H_7)_2]_2$. Syrup. Kp. 258°. D°: 0,905 (CHANCEL, *Bl.* [3] **11**, 936).

a-Methyl-a-Propylharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = NH_2.CO.N(CH_3).C_3H_7$. *B.* Aus salzsaurem Methylpropylamin (S. 605) und KCNO (STÖRMER, LEPEL, *B.* **29**, 2114). — Schuppen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, siedendem Benzol und $CHCl_3$, schwer löslich in Aether und Ligroïn.

a-Isopropyl-a-Oxyharnstoff $C_4H_{10}O_2N_2 = NH_2.CO.N(OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Isopropylhydroxylamin (S. 616) und conc. KCNO-Lösung in stark gekühlter, methylalkoholischer Lösung (KJELLIN, *B.* **30**, 1892). — Breite Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 104—106° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit $FeCl_3$ eine schön rothstichig-blaue Färbung.

***aa-Diisopropylharnstoff** $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$ (*S. 1299*). — Pikrat $C_7H_{16}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 134° (ZANDE, *R.* **8**, 224).

Secundärbutylharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).C_2H_5$. Grosse, glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 169—170° (DIXON, *Soc.* **67**, 560).

ab-Di-Sekundärbutylharnstoff $C_9H_{20}ON_2 = CO[NH.CH(CH_3).C_2H_5]_2$. Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137—138° (DIXON, *Soc.* **67**, 561).

Isobutylharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 140,5°—141,5° (DIXON, *Soc.* **67**, 559). Schwer löslich in Aceton und Benzol.

ab-Diisobutylharnstoff $C_9H_{20}ON_2 = CO[NH.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Versetzen einer heissen, alkoholischen Lösung des entsprechenden Thioharnstoffes (Hptw. Bd. I, S. 1321) mit einer Lösung von $AgNO_3$ in wässerigem Alkohol (DIXON, *Soc.* **67**, 560). — Nadeln. Schmelzp.: 135—136°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

a-Methyl-a-Isobutylharnstoff $C_6H_{14}ON_2 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylharnstoff (s. o.) (STOERMER, LEPEL, *B.* **29**, 2117). — Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Aether und Ligroïn.

***ab-Dipseudobutylharnstoff** $C_9H_{20}ON_2 = CO[NH.C(CH_3)_3]_2$ (*S. 1299*). Pulver. Sublimirt bei 250°, ohne zu schmelzen (v. ERP, *R.* **14**, 16). Unlöslich in Wasser.

***Isoamylharnstoff** $C_6H_{14}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_5H_{11}$ (*S. 1299*). Schmelzp. 92—93,5° (DIXON, *Soc.* **67**, 564).

a-Methyl-a-Isoamylharnstoff $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Feine, flimmernde Schuppen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 122° (STOERMER, LEPEL, *B.* **29**, 2119). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Aether und Ligroïn.

β-Isohexylharnstoff $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH.(CH_3)_2$. Atlasglänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 139,5—140° (KERP, *A.* **290**, 151).

ab-Di-n-Heptylharnstoff $C_{15}H_{32}ON_2 = CO(NH.C_7H_{15})_2$. *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 10 g n-Heptylamin (S. 612) mit 4 g Urethan (S. 710) am Rückflusskühler (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 135). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 91°.

Sec. Undekylharnstoff $C_{12}H_{26}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).C_9H_{19}$. Glänzende Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 127° (PONZIO, *G.* **24** II, 287). Sehr wenig löslich in Ligroïn.

ab-Di-sec. Undekylharnstoff $C_{23}H_{48}ON_2 = CO[NH.CH(CH_3).C_9H_{19}]_2$. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (PONZIO, *G.* **24** II, 283). Schwer löslich in kaltem Benzol und Aceton.

Pentadekylharnstoff $C_{16}H_{34}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus salzsaurem Pentadekylamin (S. 614) und Kaliumcyanat (JEFFREYS, *B.* **30**, 901; *Am.* **22**, 22). — Schmelzpunkt: 109°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

ab-Dipentadekylharnstoff $C_{31}H_{64}ON_2 = CO(NH.C_{15}H_{31})_2$. Nadeln. Schmelzp.: 113°. Schwer löslich in heissem Alkohol (JEFFREYS, *Am.* **22**, 28).

* **Allylharnstoff** $C_4H_8ON_2 = NH_2.CO.NH.C_3H_5$ (*S. 1300*). *B.* Durch Reduction des Brompropylenpseudoharnstoffes (s. u.) mittels Natriumamalgam bezw. des Jodpropylenpseudoharnstoffes mittels Zinkstaub und starker Essigsäure (RUNDQUIST, *Ar.* **236**, 466). — *Darst.* Aus Allylaminsulfat (S. 617) und KCNO (R., *Ar.* **236**, 453). — Reagirt nicht mit Cyan.

S. 1300, Z. 19 v. u. statt: $\begin{matrix}CH_3.CH & O\\ CH_2.NH\end{matrix}\!\!>C{:}NH$ *lies:* $\begin{matrix}CH_3.CH & O\\ \cdot & \\ CH_2.NH\end{matrix}\!\!>C{:}NH$.

Halogenderivate des Propylenpseudoharnstoffes *s. Hptw. Bd. I, S. 1302 und Spl. dazu.*

* **ab-Diallylharnstoff, Sinapolin** $C_7H_{12}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_3H_5$ (*S. 1300*). *B.* Durch Einwirkung von gelbem HgO auf die kalte, alkoholische Lösung von Diallylthioharnstoff (S. 740) (RUNDQUIST, *Ar.* **236**, 473). — Einwirkung von Brom und Jod: R.

Carbamid des 2-Methyl-6-Aminoheptens(2) (vgl. S. 620) $C_9H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C{:}CH.(CH_2)_2.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 118° (WALLACH, *A.* **309**, 27).

Carbamid des 2-Methyl-3-Methylen-6-Aminoheptans (vgl. S. 621) $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH.C({:}CH_2).CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 104—105° (WALLACH, *A.* **309**, 23).

Dihydroisophorylharnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = C_9H_{17}.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat der entsprechenden Base (s. S. 621) mit KOCN (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 223). — Schöne Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 125—125,5°.

Dihydroisolauronaminharnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = C_8H_{15}.CH_2.NH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 102° (BLANC, *C. r.* **130**, 39).

Carbamid $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus der bei der Reduction von Camphoceensäurenitril entstehenden Base $C_9H_{17}N$ (S. 623) und KNCO (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888). — Blättchen. Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol.

Carbamid $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus der Base $C_{10}H_{17}.NH_2$ (dargestellt durch Reduction des Pinolonoxims, Spl. zu Bd. III, S. 509) (WALLACH, STIEHL, *B.* **28**, 2711). — Schmelzp. 186°.

* **Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradicalen** (*S. 1301—1302*).

* **ab-Aethylenharnstoff** $C_3H_6ON_2 = \begin{matrix}CH_2.NH\\ \cdot\\ CH_2.NH\end{matrix}\!\!>CO$ (*S. 1301*). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 710.

Morpholylharnstoff $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>N.CO.NH_2$ *s. S. 729.*

Dicarbaminpiperazin $C_6H_{12}O_2N_4 = NH_2.CO.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>N.CO.NH_2$. *B.* Beim Vermischen der conc. Lösung von salzsaurem Piperazin (S. 628) und KCNO (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 20). — Glänzende Krystalle (aus Wasser). Kurze Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether und Benzol.

Tris-Carbonylpiperazin $(C_5H_8ON_2)_3 = \left[\begin{matrix} & \diagup CH_2.CH_2 \diagdown & \\ N & CO & —N \\ & \diagdown CH_2.CH_2 \diagup & \end{matrix}\right]_3$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ (S. 219) in eine alkalische Lösung von Piperazin (S. 628) (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 21). — Amorph. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

* **Derivate** $C_4H_8ON_2$ (*S. 1301*).

c) ***Asymm. Trimethylenharnstoff*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>N.CO.NH_2$. *B.* Aus Trimethylenimin (S. 618) und Kaliumcyanat + Salzsäure in wässeriger Lösung (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2034). — Tafeln. Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

* **Brompropylenharnstoff** $C_4H_7ON_2Br$ von ANDREASCH, *M.* **5**, 40 (*S. 1302*), *ist als Brompropylenpseudoharnstoff* $\begin{matrix}CH_2Br.CH & -O\\ \cdot & \\ CH_2.NH\end{matrix}\!\!>C{:}NH$ *aufzufassen* (SCHMIDT, *Ar.* **236**, 443). *B.* Durch Einwirkung von KCNO auf Dibrompropylamin-Bromhydrat (Hptw. Bd. I. S. 1129) in kochender, wässeriger Lösung (RUNDQUIST, *Ar.* **236**, 469). — Schmelzp.: 118°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Allylharnstoff (s. o.). — Salze (R.,

Ar. **236**, 457): $C_4H_7ON_2Br.HCl.AuCl_3$. Glänzende, dunkel orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt: 120,5°. — Pikrat $C_4H_7ON_2Br.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus warmem Wasser. Schmelzp.: 175°.

Jodmethyladditionsproduct $C_4H_7ON_2Br.CH_3J$. *B.* In methylalkoholischer Lösung mittels CH_3J (Rundquist, *Ar.* **236**, 465). — Glänzende Krystalle. Giebt, in das Chlorid mittels AgCl übergeführt, das Platinsalz $(C_4H_7ON_2Br.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (orangefarbige Krystalle).

Jodpropylenpseudoharnstoff $C_4H_7ON_2J$ = $\begin{matrix} CH_2J.CH & O \\ \cdot & \\ CH_2.NH \end{matrix}$>C:NH. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Allylharnstoff (S. 730) durch Einwirkung von Jodjodkalium in alkoholischer Lösung und Einengen auf dem Wasserbade. Durch die berechnete Menge Kalilauge entsteht daraus die freie Base (Rundquist, *Ar.* **236**, 459). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 104—106° unter Jodabscheidung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heissem Wasser (mit stark alkalischer Reaction), Alkohol und Chloroform. Giebt mit Silbernitrat beim Kochen Oxypropylenpseudoharnstoff (s. u.), bei der Reduction mit Zink und Essigsäure Allylharnstoff. — $C_4H_7ON_2J.HCl$. Dünne, ausserordentlich leicht lösliche Nadeln. — $(C_4H_7ON_2J.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. — $C_4H_7ON_2J.HCl.AuCl_3$. Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 140°. — $C_4H_7ON_2J.HBr$. Schmelzp.: 115°. — $C_4H_7ON_2J.HJ$. Harte, schwach gelbliche, durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 105—108° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und Aether. — Pikrat $C_4H_7ON_2J.C_6H_3O_7N_3$ Gelbgrüne, durchsichtige Nadeln aus warmem Wasser. Schmelzp.: 159°.

Jodmethyladditionsproduct $C_4H_7ON_2J.CH_3J$. Durchsichtige, schwach gelbliche Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 119°. Giebt, in das Chlorid mittels AgCl übergeführt, das Platinsalz $(C_4H_7ON_2J.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (gelbrothe, glänzende Krystalle) (R., *Ar.* **236**, 465).

Oxypropylenpseudoharnstoff $C_4H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_2(OH).CH & O \\ \cdot & \\ CH_2.NH \end{matrix}$>C:NH. *B.* Aus dem Jodpropylenpseudoharnstoff (s. o.) (1 Mol.-Gew.) durch Kochen mit Silbernitrat (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) (Rundquist, *Ar.* **236**, 463). — $(C_4H_8O_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle. — $C_4H_8O_2N_2.HCl.AuCl_3$. Zunächst ölige, rothbraune Flüssigkeit. Durch Einimpfen zu gelblicher Krystallmasse von Nädelchen erstarrend.

Trimethylenäthylendiamindiharnstoff $C_7H_{14}O_2N_4$ = $NH_2.CO.N<\begin{matrix} CH_2 - & CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}>N.CO.NH_2$. *B.* Durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Trimethylenäthylendiamin (S. 630) mit Kaliumcyanat (Esch, Marckwald, *B.* **33**, 761). — Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 251°.

Hexamethylendiharnstoff $C_8H_{18}O_2N_4 = C_6H_{12}(NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Hexamethylendiamin-Chlorhydrats (S. 632) mit KCNO auf dem Wasserbade (Solonina, *Ж.* **29**, 414; *C.* **1897** II, 849). — Dicke, lange Nadeln. Schmelzp.: 196°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

Nonomethylendiharnstoff $C_{11}H_{24}O_2N_4 = C_9H_{18}(NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Solonina). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 189—190°.

Methyläthylimidazolon (?) $C_6H_{10}ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C.NH \\ \colon\colon \\ C_2H_5.C.NH \end{matrix}$>CO(?). *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von 5 Thln. salzsaurem 3-Aminopentanon(2) (S. 694) und 3 Thln. KCNO (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 1038). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 270° (unter Zersetzung).

Anhydrodiacetonharnstoff $C_7H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} NH.CO.NH \\ \cdot \qquad \cdot \\ (CH_3)_2C \quad CH \quad C.CH_3 \end{matrix}$ *s. S. 736.*

Harnstoffderivate von Sulfonen.

β-Diäthylsulfonpropylharnstoff $C_8H_{18}O_5N_2S_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2CH_3$. *B.* Aus Aminosulfonal Chlorhydrat (S. 693) und Kaliumcyanat (Posner, Fahrenhorst, *B.* **32**, 2752). — Tafeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 224—225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol.

β-Diamylsulfonpropylharnstoff $C_{14}H_{30}O_5N_2S_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.C(SO_2C_5H_{11})_2CH_3$. Mikroskopische Nadeln aus salzsäurehaltigem Alkohol. Schmelzp.: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (Posner, Fahrenhorst, *B.* **32**, 2760).

*** Harnstoffderivate mit Säureradicalen** (*S. 1302—1305*).

*** Formylharnstoff, Formylureïd** $C_2H_4O_2N_2 = HCO.NH.CO.NH_2$ (*S. 1302*). Schmelzp.: 168—169° (Gorski, *B.* **29**, 2046). Zerfällt schon beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in Ameisensäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Malonsäure und Eisessig entsteht Formylmalonursäure (S. 765). Analog verhalten sich Oxalsäure, Bernstein-

säure u. s. w. — $Hg.C_2H_2O_2N_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten aus 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff, $HgCl_2$ und 1 Mol.-Gew. Kalilauge (MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 573).

* **Acetylharnstoff** $C_3H_6O_2N_2 = NH_2.CO.NH.CO.CH_3$ (*S. 1302*). *B.* Bei der Einwirkung von Acetylurethan (S. 714) auf Harnstoff neben Acetylbiuret (S. 734) und Methyldioxytriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1120) (OSTROGOVICH, *C.* **1897** II, 897). Beim Erhitzen von Acetylurethan mit wässerigem Ammoniak oder mit Acetamid (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 364, 367). — Schmelzp.: 218—219°. — $Hg_3(C_3H_3O_2N_2)_2$. Niederschlag (MATIGNON).

* **Chloracetylharnstoff** $C_3H_5O_2N_2Cl = NH_2.CO.NH.CO.CH_2Cl$ (*S. 1303*). Liefert bei der Einwirkung von KCNS in alkoholischer Lösung Thiohydantoïn (S. 743), Allophansäureäthylester (S. 733) und Rhodanacetylharnstoff (s. u.). Bei der Einwirkung von KCNS in wässeriger Lösung entsteht gleichfalls Thiohydantoïn (FRERICHS, *Ar.* **237**, 313). Durch Einwirkung aromatischer Amine bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur entstehen aromatische Glycinylderivate des Harnstoffes und bei höherer Temperatur, soweit primäre Amine zur Verwendung gelangen, unter Abspaltung von NH_3 aromatische β-Hydantoïne (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* 237, 333).

Rhodanacetylharnstoff $C_4H_5O_2N_3S = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SCN$. *B.* Bei der Einwirkung von KCNS auf Chloracetylharnstoff (s. o.) in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **237**, 313). — Mikroskopisch verfilzte Nädelchen aus heissem Wasser. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Fast oder ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln. Giebt bei der Verseifung mit siedender, wässeriger Natronlauge Thioglykolsäure (Hptw. Bd. I, S. 889).

* **ab-Methylacetylcarbamid** $C_4H_8O_2N_2 = CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_3$ (*S. 1303*). *B.* Bei Einwirkung von Acetylurethan (S. 714) auf Methylamin (S. 596) in wässeriger und alkoholischer Lösung (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 364). — Prismen. Schmelzp.: 179—180°.

Methylchloracetylharnstoff $C_4H_7O_2N_2Cl = CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Methylharnstoff (S. 728) und Chloracetylchlorid (S. 168) (FRERICHS, *Ar.* **237**, 295). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 205° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

n-Rhodanacetylmethylharnstoff $C_5H_7O_2N_3S = CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2.SCN$. *B.* Durch Einwirkung von KCNS in wässeriger oder alkoholischer Lösung auf Methylchloracetylharnstoff (s. o.) (FRERICHS, *Ar.* **237**, 323). — Feine, verfilzte Nadeln aus heissem Wasser. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Wird von Natronlauge zu Thioglykolsäure (Hptw. Bd. I, S. 889) verseift.

Dekylundekanoylharnstoff $C_{22}H_{44}O_2N_2 = C_{10}H_{21}.NH.CO.NH.CO.C_{10}H_{21}$. *B.* Durch Behandeln von Undekansäureamid (S. 705) mit Brom und Alkali (EHESTÄDT, Diss., Freiburg i. B., 1886).

Undekyllaurinsäureharnstoff $C_{24}H_{48}O_2N_2 = C_{11}H_{23}.NH.CO.NH.CO.C_{11}H_{23}$. *B.* Aus Laurinsäureamid (S. 705) durch Brom und wässeriges Alkali (EHESTÄDT, Diss., Freiburg i. B., 1886) oder durch Brom und Natriummethylat in Methylalkohol (JEFFREYS, *Am.* **22**, 33). — Krystallinische Schuppen. Schmelzp.: 108° (E.); 105° (J.). Schwer löslich, ausser in heissem Wasser.

Trichloracrylylharnstoff $C_4H_3O_2N_2Cl_3 = CCl_2:CCl.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* 2 g Trichloracrylsäurechlorid (S. 502) werden mit 3 g Harnstoff auf 120° erhitzt (FRITSCH, *A.* **297**, 318). — Sternförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Carbonyldiurethan $CO(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ und **Aethylisodicarbäthoxyharnstoff** $C_2H_5.O.CO.N:C(O.C_2H_5).NH.CO_2.C_2H_5$ *s. S. 715.*

* **Carbonyldiharnstoff** $C_3H_6O_3N_4 = CO(NH.CO.NH_2)_2$ (*S. 1305*). *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen auf 100° von Harnstoff mit $COCl_2$ (S. 219) in 20%iger Toluollösung (SCHIFF, *A.* **291**, 374). — Glimmerglänzende Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 231—232°. — $Ag_2.C_3H_4O_3N_4$. Recht beständiger Niederschlag (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 192).

Carbonyldimethylharnstoff $C_5H_{10}O_3N_4 = CH_3.NH.CO.NH.CO.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von bei —10° gesättigter Salzsäure auf Theobromursäureester (Spl. zu Bd. III, S. 956) (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2613). Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ (S. 219) auf 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff (S. 728) (F., F.). — Körniges Krystallpulver aus heissem Wasser. Schmelzp.: (corr.) 199—200°. Löslich in ca. 20 Thln. Wasser von 100° bezw. in ca. 80 Thln. Wasser von Zimmertemperatur, schwerer löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr wenig in Aether und Benzol, unverändert löslich in kaltem, verdünntem Alkali. Beim Kochen mit Alkali entsteht Methylcyanursäure (S. 720). Wird von $Hg(NO_3)_2$ nicht gefällt. Aus seiner alkalischen Lösung scheidet Kupfersulfat $Cu(OH)_2$ ab (Unterschiede von Carbonyldiharnstoff).

Nitrosocarbonyldimethylharnstoff $C_5H_9O_4N_5 = C_5H_9O_3N_4(NO)$. *B.* Beim Hinzufügen conc. wässeriger $NaNO_2$-Lösung zu der 10—15° warmen, wässerigen Lösung von

Carbonyldimethylharnstoff (E. Fischer, Frank, *B.* 30, 2615). — Gelbliche Flocken. Schmelzp.: gegen 120° unter lebhafter Zersetzung. Verändert sich jedoch schon bei längerem Erhitzen auf 100°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether. Liefert beim Erwärmen mit Wasser Methylcyanursäure (S. 720) und Methylbiuret (S. 734).

Thiodiglykolyldiharnstoff $C_6H_{10}O_4N_4S = (NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2S$. *B.* Aus Chloracetylharnstoff (S. 732) und KSH (Frerichs, *Ar.* **237**, 303). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Thiodiglykolyldimethyldiharnstoff $C_8H_{14}O_4N_4S = (CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2)_2S$. Amorphes Pulver (F., *Ar.* **237**, 304).

* Harnstoffderivate mit Säureresten (*S. 1305—1313*).

Chlorbrom-β-Methyltaurocarbaminsäure $C_4H_8O_4N_2ClBrS$. *B.* Beim Behandeln von Brompropylenpseudothioharnstoff (S. 739) mit $KClO_3$ und HCl (Gadamer, *Ar.* **234**, 43). — Krystalle. Schmelzp.: ca. 210° (unter Zersetzung). Wird von Zink und verdünnter Schwefelsäure in β-Methyltaurocarbaminsäure (Hptw. Bd. I, S. 1305) übergeführt.

* **Allophansäure** $C_2H_4O_3N_2 = NH_2.CO.NH.CO_2H$ (*S. 1305—1306*).

* **Aethylester** $C_4H_8O_3N_2 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_5$ (*S. 1306*). *B.* Entsteht neben Stickstoffwasserstoffsäure beim Kochen von Allophansäureazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit Alkohol (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 106). Bei der Behandlung von Chlorformylurethan (S. 714) mit NH_3 (Folin, *Am.* **19**, 341). Bei der Einwirkung von KCNS auf Chloracetylharnstoff (S. 732) in alkoholischer Lösung (neben anderen Producten) (Frerichs, *Ar.* **237**, 313). Bei 3—4-stdg. Kochen von 30 g Urethan (S. 710) mit 20 g $SOCl_2$ und 150 g Benzol (Schröter, Lewinski, *B.* **26**, 2171). — Schmelzp.: 192° (F.). Beim Erhitzen mit $SOCl_2$ und Xylol entsteht Cyanursäure (S. 719) (Schr., L.).

* **Acetallophansäureäthylester** $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3.CO.NH.CO.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1307*). Mit conc. alkoholischem Ammoniak entstehen bei 100° Biuret (s. u.) und Acetamid, und bei 45° Allophansäureester und Acetamid.

* **Allophansäureamid, Biuret** $C_2H_5O_2N_3 = NH_2.CO.NH.CO.NH_2$ (*S. 1307*). *Darst.* Man erhitzt 50 g Harnstoff (S. 725) auf 140° und leitet dann bei 140—150° Chlor ein, bis die Schmelze ein breiiges und teigartiges Aussehen angenommen hat, löst dann in heissem Wasser, fällt die Cyanursäure mit Bleiessig aus, entbleit mit H_2S und dampft ein (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 95 Anm.). Vgl.: Huppert, Dogiel, *Z.* **1867**, 693. — Salpeterschwefelsäure erzeugt Nitrobiuret (s. u.) (Th., U.). Beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat auf 150° entsteht Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) neben wenig Hydrazodicarbonamid (Hptw. Bd. I, S. 1495) und Cyanursäure (S. 719) (Daccomo, *G.* **24** I, 506). — Ueber das Eintreten der sogenannten „Biuret-Reaction" bei anderen Verbindungen vgl.: Schiff, *A.* **299**, 253.

Salze: Sch., *B.* **29**, 299; *A.* **299**, 236. — $NaOH.C_2H_5O_2N_3$. — $KOH.C_2H_5O_2N_3$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $HgO.C_2H_5O_2N_3$. — $Hg(C_2H_4O_2N_3)_2.2HgO$. — $Ni(OH)_2.2KOH.2C_2H_5O_2N_3$. Hellgelbe bis orangefarbene Blättchen. — $NiCl_2.2C_2H_5O_2N_3$. — $NiSO_4.2C_2H_5O_2N_3$. — $CuO + 2KOH + 2C_2H_5O_2N_3$ ($+ H_2O$?). Tiefrosenrothe Blätter oder carmoisinrothe Nadeln, erhalten aus Biuretkali, Kupferacetat und weingeistigem Kali („Biuretreaction"). Aeusserst löslich in Wasser. Zieht CO_2 an. — $CuCl_2 + 2C_2H_5O_2N_3$. — $Cu(NO_3)_2 + 2C_2H_5O_2N_3$. — $CuSO_4 + 2C_2H_5O_2N_3$.

Nitrobiuret $C_2H_4O_4N_4 = NO_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Biuret (100 g) wird in ein durch Eis gekühltes Gemisch von Salpetersäure (66 ccm D: 1,4) und conc. Schwefelsäure (250 ccm) unter fortwährendem Rühren eingetragen; nach beendeter Reaction (2 Std.) wird auf Eis gegossen und das Nitrobiuret mit Wasser und Alkohol gewaschen. Das in der Mutterlauge bleibende Nitroproduct wird durch Fällen mit Mercurinitrat erhalten (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 95). — Weisses, krystallinisches Pulver (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 165° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser, mit stark saurer Reaction, leichter löslich in warmem Wasser, Aethyl- oder Methyl-Alkohol. Kochendes Wasser zerlegt in CO_2, N_2O und Harnstoff: $NO_2.NH.CO.NH.CO.NH_2 = N_2O + CO_2 + H_2N.CO.NH_2$. Geht beim Behandeln mit sehr conc. Salpetersäure in Dinitrobiuret (s. u.), durch Reductionsmittel in Aminobiuret (Spl. zu Bd. I, S. 1483) über. Alkalien entwickeln beim Erwärmen Stickoxydul. Giebt nicht die Biuretreaction mit $CuSO_4$ und Alkali, dagegen Nitraminreaction mit Eisensulfat und Schwefelsäure. — $K.C_2H_3O_4N_4$. Aus methylalkoholischer Lösung von Nitrobiuret und alkoholischer Kalilauge. Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. — $Ag.C_2H_3O_4N_4$. Weisse Nadeln (aus Wasser und Alkohol). Verpufft beim Erhitzen.

Dinitrobiuret $C_2H_3O_6N_5 = NO_2.NH.CO.NH.CO.NH.NO_2$. *B.* Mononitrobiuret wird in kleinen Portionen in gut gekühlte, 100%ige Salpetersäure eingetragen und die Lösung im Dunkeln über Natronkalk und Schwefelsäure im Vacuum eingedunstet (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 97). — Weisse Nadeln. Verpufft bei 124°. Sehr leicht löslich in Wasser, mit stark saurer Reaction, leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aceton und

Aether, unlöslich in Chloroform, Ligroïn und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser völlig in N_2O, CO_2 und NH_3. Giebt mit Ferrosulfat und Schwefelsäure die Nitraminreaction; wird durch Mercurinitrat gefällt. — $K_2.C_2HO_6N_5$. Aus der methylalkoholischen Lösung des Dinitrobiurets und methylalkoholischer Kalilauge. Farblose, rhombische Tafeln (aus lauwarmem Wasser). Unlöslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen.

Hydroxylbiuret und Dihydroxylbiuret *s. Hptw. Bd. I, S. 1296 bezw. Spl. dazu.*

Methylbiuret $C_3H_7O_2N_3 = CH_3.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Nitrosocarbonyldimethylharnstoff (S. 732) mit Wasser, neben Methylcyanursäure (S. 720) (E. Fischer, Frank, *B.* **30**, 2617). — Glänzende Krystalle aus Wasser (bezw. zu kugeligen Aggregaten vereinigte Spiesse oder Plättchen aus Alkohol). Schmelzp. (corr.): 165—166°. Löslich in 8 Thln. siedendem Wasser, ziemlich schwer in Essigester. Die wässerige, alkalische Lösung giebt mit Kupferoxydsalzen eine stark blaue Färbung, die bei Anwendung von nur wenig Kupfersalz ins Röthlichviolette spielt. — Die Nitrosoverbindung bildet mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Blättchen oder Spiesse, die gegen 135° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Trimethylbiuret $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3.NH.CO.N(CH_3).CO.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Normalkali auf Trimethylcyanursäure (S. 720) bei 40—43° (E. Fischer, *B.* **31**, 3273). — Nadeln oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 126°. Zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe und Bildung eines krystallinischen Destillats. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, noch schwerer in Aether und Ligroïn.

Acetylbiuret $C_4H_7O_3N_3 = NH_2 CO.NH.CO.NH.C_2H_3O$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 4 g wasserfreiem Biuret mit 5 ccm Acetylchlorid auf 100° (Ostrogovich, *A.* **291**, 377). Neben Methyldioxytriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1120) und Acetylharnstoff (S. 732) aus Acetylurethan (S. 714) und Harnstoff bei 155—160° oder neben Methyldioxytriazin und Cyanursäure (S. 719) aus Acetylharnstoff und Urethan (O., *G.* **27** II, 416) — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 193—193,5°. Sehr wenig löslich in Aether, sehr leicht in Wasser. Wird durch Acetylchlorid in Dimethyloxytriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1120) verwandelt. — Alkali-Verbindungen: $C_4H_7O_3N_3.KOH$ und $C_4H_7O_3N_3.NaOH$ aus Acetylbiuret und alkoholischem Alkali; $C_4H_7O_3N_3.NaOC_2H_5$ aus Acetylbiuret und Natriumäthylat.

* **Carbonyldibiuret** $C_5H_8O_5N_6 = (C_2H_4O_2N_3)_2CO$ (*S. 1307*). *B.* Entsteht in geringer Menge bei 2-tägigem Erhitzen von Biuret mit $COCl_2$ (S. 219) in 20%iger Toluollösung (Schiff, *A.* **291**, 375). — Zersetzt sich bei 235° unter beginnender Schmelzung (Sch.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Allophansäureimid (Tetruret?) $C_4H_7O_4N_5 = (NH_2.CO.NH.CO)_2NH$. *B.* Aus Allophansäureazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) und wässerigem Ammoniak bei gelindem Erwärmen $2NH_2.CO.NH.CO.N_3 + NH_3 = (NH_2.CO.NH.CO)_2NH + 2N_3H$ (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 106). — Farblose, rhombische Prismen. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit $CuSO_4$ und Alkali eine tiefviolette Lösung mit Stich ins Bläuliche.

Allophansäureamidin, Biuretamidin *siehe* Dicyandiamidin $NH_2.CO.NH.C(:NH).NH_2$ *Hptw. Bd. I, S. 1441.*

Carbonyldiurethan $C_7H_{12}O_5N_2 = CO(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ *s. S. 715.*

Isothioallophansäure $NH_2.CS.NH.CO_2H$ *s. Bd. I, S. 1326 u. Spl. dazu.*

* **Hydantoïnsäure, Ureïnäthansäure, Ureïdoessigsäure** $C_3H_6O_3N_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1309*). *B.* Beim Erwärmen des aus Malonamid (S. 763) und Brom erhaltenen Productes mit Kalilauge (Weidel, Roithner, *M.* **17**, 188). — Schmelzp.: 153° bis 156° (unter Zersetzung) (W., R.).

* **Glykolylharnstoff, Hydantoïn** $C_3H_4O_2N_2 = CO<\begin{matrix}NH.CH_2\\ \vdots \\ NH.CO\end{matrix}$ (*S. 1309*). *V.* In kleiner Menge im Runkelrübensafte (Lippmann, *B.* **29**, 2652). — Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 710.

S. 1309, Z. 17 v. u. statt: „B. 130" lies: „A. 130".

* **Nitrohydantoïn** $C_3H_3O_4N_3 = CO<\begin{matrix}NH — CO\\ \vdots \\ N(NO_2).CH_2\end{matrix}$ (*S. 1309*). Beim Behandeln mit Aetzbarytlösung in der Kälte wird salpetrige Säure abgespalten (Franchimont, v. Erp, *R.* **15**, 168).

* **N-Methylhydantoïn** $C_4H_6O_2N_2$. a) * *α-Derivat* $CO<\begin{matrix}NH — CH_2\\ \vdots \\ N(CH_3).CO\end{matrix}$ (*S. 1310*). *B.* Durch Erwärmen von β-Methylallantoïn (S. 758) mit 60%iger Jodwasserstoffsäure (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2746). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 184—185° (corr.).

b) * ***β-Derivat*** $CO<\begin{matrix}N(CH_3).CH_2\\NH \quad\; CO\end{matrix}$ (*S. 1310*). *B.* Durch Erwärmen von *α*-Methylallantoïn (S. 758) mit $60^0/_0$iger Jodwasserstoffsäure (E. F., A., *B.* **32**, 2748). — Schmelzp.: 155—157°.

N-Aethyl-C-Methylhydantoïn, Aethyllactylharnstoff $C_6H_{10}O_2N_2$ = $CO<\begin{matrix}N(C_2H_5).CH.CH_3\\NH \quad\;\; CO\end{matrix}$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen auf 125° von 2 Thln. *α*-Aethylaminopropionsäure (Hptw. Bd. I, S. 1195) mit 1 Thl. Harnstoff (Duvillier, *Bl.* [3] **13**, 487). — Sehr zerfliessliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Wird durch Aufkochen mit Baryt nicht verändert.

β-**Ureïdopropionsäure** $C_4H_8O_3N_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus *β*-Aminopropionsäure (S. 659) und KCNO (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 516). Beim Schütteln von Succinylo-*β*-Ureïdopropionsäuredimethylester (Spl. zu Bd. I, S. 1383) mit Kalkmilch (L., St.). — Schmilzt bei 170--171°, dabei in *β*-Lactylharnstoff übergehend. — K.Ā. Schmelzp.: 100°.

Methylester $C_5H_{10}O_3N_2 = C_4H_7N_2O_3.CH_3$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 66,5° (L., St.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn.

Anhydrid (*β*-Lactylharnstoff) $C_4H_6O_2N_2 = \begin{matrix}CH_2.NH.CO\\CH_2.CO.NH\end{matrix}$. *B.* Beim Abdampfen von *β*-Ureïdopropionsäure (s. o.) mit verdünnter Salzsäure (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 221, 517). Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln) einer gekühlten Lösung von 34,4 g Brom in 5 L. Wasser + 35 g Kalilauge in ein Gemisch aus 25 g Succinamid (Hptw. Bd. I, S. 1381) und 50 ccm Eiswasser (Weidel, Roithner, *M.* **17**, 174; Dam, *R.* **15**, 103). Man erwärmt nach 2—3 Tagen auf 60°, neutralisirt mit Salzsäure, dampft ein und extrahirt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. *β*-Aminopropionsäure (S. 659) und 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 215° (W., R., *M.* **17**, 182). — Glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 275°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in siedendem Aether u. s. w. — $Ag.C_4H_5O_2N_2$ (im Vacuum). Glitzernde Körnchen. Kaum löslich in siedendem Wasser.

Acetylderivat des Anhydrids $C_6H_8O_3N_2 = C_4H_5(C_2H_3O)N_2O_2$. Glänzende, monokline (Heberday, *M.* **17**, 177) Nadeln (aus Essigester). Schmelzp.: 180° (Weidel, Roithner). Leicht löslich in warmem Alkohol und Essigäther, äusserst schwer in Aether. Sublimirbar.

* {**Acetonylharnstoff,**} **CC-Dimethylhydantoïn, Anhydrid des *α*-Oxyisobutyrylharnstoffs** $C_5H_8O_2N_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}NH\\CO.NH\end{matrix}{>}CO$ (*S. 1312*). *B.* Beim Erwärmen von Cyanisobutyramid (S. 704) mit einer Lösung von Brom in Kalilauge von $25^0/_0$ (Errera, *G.* **26** I, 210). Beim Behandeln von Pinakolylthioharnstoff $C_7H_{14}N_2S$ (S. 742) mit $KMnO_4$-Lösung (Heilpern, *M.* **17**, 237). Beim Erhitzen von *α*-Aminoisobuttersäure (S. 660) mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 170° (H., M. **17**, 243). — Glänzende, trikline (Lang, *M.* **17**, 238) Körner (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in Aether. — $2C_5H_8O_2N_2 + HCl.AuCl_3 + 2H_2O$ (bei 100°). Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

S. 1312, Z. 22 v. u. statt: „Acetonylarbaminat" lies: „Acetonylcarbaminat".
S. 1312, Z. 7 v. u. statt: „$C_7H_{11}N_2O_2$" lies: „$C_7H_{12}N_2O_2$".

CC-Diäthylhydantoïn $C_7H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CO.NH\\NH.CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Diäthylcyanacetamid (S. 704) mit der Lösung von 4,6 g Brom in 30 g Kalilauge von $25^0/_0$ bis zum Eintritt einer Trübung (Errera, *G.* **26** I, 207). — Dicke, trimetrische (La Valle, *G.* **26** I, 208) Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 165°.

CC-Dipropylhydantoïn $C_9H_{16}O_2N_2 = (C_3H_7)_2C<\begin{matrix}CO.NH\\NH.CO\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen von 4 g Dipropylcyanacetamid (S. 705) mit der Lösung von 8 g Brom in 50 g Kalilauge von $25^0/_0$ (Errera, *G.* **26** I, 205). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien.

Methyluramidoacrylsäure $C_5H_8O_3N_2 = NH_2.CO.N(CH_3).CH{:}CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der absolut-alkoholischen Lösung von Methyluracilcarbonsäureäthylester (Spl. zu Bd. I, S. 1396) mit 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat und Zersetzen des gebildeten, gelatinösen Niederschlages durch verdünnte Salzsäure (Müller, *J. pr.* [2] **56**, 498). $CO<\begin{matrix}N(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)\\N(Na) \qquad\qquad CO\end{matrix}{>}CNa + 2HCl + 3H_2O = NH_2.CO.N(CH_3).CH{:}CH.CO_2H +$

$H_2O + C_2H_5OH + 2NaCl$. — Perlmutterglänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 300°.

Uramidocrotonsäure $NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1349.*

Methylenuramidocrotonsäureäthylester $C_8H_{12}O_3N_2 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5}{NH \quad - \quad CH_2}$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches aus Methylenharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1313), Acetessigsäureester (S. 237) und absolutem Alkohol auf 120° (BIGINELLI, *G.* **23** I, 391). — Nädelchen. Schmelzp.: 260—261°.

Aethylidenuramidocrotonsäureäthylester $C_9H_{14}O_3N_2 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5}{NH \quad - \quad CH.CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylessigsäureester mit Acetaldehyd, Harnstoff und absolutem Alkohol im Rohr auf 100° (BIGINELLI, *G.* **23** I, 392). — Trikline (RIVA) Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°.

Carbaminomethylenacetessigsäureäthylester $C_8H_{12}O_4N_2 = NH_2.CO.NH.CH:C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ *s. S. 667.*

Acetylendiuramidocrotonsäure $C_{12}H_{14}O_6N_4 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C(CH_3):C.CO_2H}{NH \quad CH.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)}{NH.CO.NH}>C.CH_3}$. Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6N_4 = C_{12}H_{12}N_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 13 g Acetessigsäureester (S. 237) mit 3 g Glyoxal (S. 485), 6 g Harnstoff und 10 g absolutem Alkohol (BIGINELLI, *G.* **23** I, 394). — Monokline (RIVA) Tafeln. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich.

Dioxalessigestercarbamid $C_{17}H_{24}O_9N_2 = OC[N:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Man erhitzt 2 g Harnstoff, 2 ccm Eisessig und 12 g Oxalessigester (S. 372) zum Siedepunkt und krystallisirt die nach 3 Tagen erstarrende Masse aus absolutem Alkohol um (MÜLLER, *J. pr.* [2] **55**, 506; **56**, 480). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroïn und Aether, löslich in kalten Alkalien. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, ist gegen verdünnte, kalte Salzsäure beständig, giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung Harnstoffnitrat und mit rauchender Salpetersäure monokline Krystalle vom Schmelzp.: 131°.

Harnstoffderivate der Dioxobernsteinsäure *s. Spl. zu Bd. I, S. 1407.*

***Harnstoff und Aldehyde** (*S. 1313—1315*).

Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff. Vgl.: GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 2438; *C.* **1897** II, 736; *Ch. Z.* **21**, 460; D.R.P. 97164; *C.* **1898** II, 523; THOMS, *C.* **1897** II, 144, 145, 737.

***Harnstoff und Ketone** (*S. 1315—1316*).

Anhydrodiacetonharnstoff $C_7H_{12}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.NH}{(CH_3)_2C.CH:C.CH_3}$ (vgl. W. TRAUBE, LORENZ, *B.* **32**, 3160). *B.* Beim Kochen der wässerigen Lösung gleicher Mol.-Gew. von neutralem Diacetonaminoxalat (S. 498) und KCNO (TR., *B.* **27**, 278). — Glänzende Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Trinitro-Anhydrodiacetonharnstoff $C_7H_9O_7N_5 = C_7H_9ON_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Eintragen von 9 g Anhydrodiacetonharnstoff in ein Gemisch von 20 ccm conc. Schwefelsäure und 15 ccm rauchender Salpetersäure (TR., L., *B.* **32**, 3161). — Nadeln aus Methylalkohol, die beim Erhitzen wie Schiessbaumwolle abbrennen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkoholen, in Alkalien und Ammoniak mit dunkelgelber Farbe löslich. Geht beim Kochen mit Wasser unter Gasentwickelung in eine Verbindung $C_6H_9O_4N_3$ über. — $C_7H_7O_7N_5Ba + 3H_2O$. Gelblich rothe Nadeln aus Wasser, die beim Erhitzen verpuffen. — Ag-Salz. Braune Krystalle. Noch explosiver als das Ba-Salz.

Verbindung $C_6H_9O_4N_3$. *B.* Durch längeres Kochen des Trinitroanhydrodiacetonharnstoffs mit wenig Wasser (TR., L., *B.* **32**, 3162). — Schief abgeschnittene Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 214°. — $(C_6H_8O_4N_3)_2Ba + 2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Camphelyldiacetonaminharnstoff $C_{16}H_{30}O_2N_2 = C_9H_{17}.NH.CO.NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115° (ERRERA, *G.* **23** II, 518).

Acetylacetonharnstoff $C_6H_8ON_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):N}{C(CH_3):N}>CO$. *B.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von 2 g Harnstoff in absolutem Alkohol mit 2 g Acetylaceton (S. 530) und 120 Tropfen Vitriolöl und lässt 8—10 Tage lang stehen (EVANS, *J. pr.* [2] **48**, 493). Man zersetzt das ausgeschiedene Sulfat durch $BaCO_3$. — Entsteht auch beim Kochen einer wässerigen Lösung von Acetylacetondiharnstoff (s. u.) mit Ag_2O (E.). — Prismen (aus Wasser).

Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Bromwasser erzeugt einen Körper $C_6H_{10}O_3N_2Br_2$ (s. u.). Diazobenzolchlorid erzeugt einen dunkelrothen Körper (C: 64,83%, H: 5,58%, N: 19,48%). — $C_6H_8ON_2.HCl$. Rechtwinklige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_8ON_2.H_2SO_4$. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_6H_7ON_2$. Niederschlag.

Körper $C_6H_{10}O_3N_2Br_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_3.C(OH).NBr\\CH_3.C(OH).NBr\end{matrix}>CO$(?) *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Acetylacetonharnstoff mit Bromwasser (Evans, *J. pr.* [2] **48**, 499). — Krystalle. Schwärzt sich bei 143—145°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

* **Acetylacetondiharnstoff** $C_7H_{12}O_2N_4 = NH_2.CO.N:C(CH_3).CH_2.C(CH_3):N.CO.NH_2$ (*S. 1316*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 4-tägigem Stehen einer mit 20 Tropfen conc. Salzsäure versetzten gesättigten Lösung von 2 g Acetylaceton und 2 g Harnstoff in Alkohol (E., *J. pr.* [2] **48**, 501). — Krystalle. Beim Erwärmen mit Natron wird Ammoniak abgespalten. — * $C_7H_{12}O_2N_4.HCl$. Nadeln. Schmilzt unvollkommen bei 180°. Leicht löslich in Wasser. Ag_2O zerlegt in Harnstoff und Acetylacetonharnstoff (s. o.). — $C_7H_{12}O_2N_4.H_2SO_4 + CO(NH_2)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen einer mit 15 Tropfen Vitriolöl versetzten alkoholischen Lösung von 1 g Acetylaceton und 1,2 g Harnstoff (E.). Nadeln. Schmelzpunkt: 142°. Schwer löslich in Alkohol.

Carbaminomethylenacetylaceton $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.NH_2).CO.CH_3$, s. *S.* 695.

*Schwefelderivate des Harnstoffes (*S. 1316—1331*). Zur Nomenclatur der Thioharnstoff-Derivate vgl.: Dixon, *Soc.* **67**, 565.

* **Thioharnstoff** $CH_4N_2S = CS(NH_2)_2$ (*S. 1316—1317*). *B.* Beim Erhitzen von Isopersulfocyansäure (S. 725) mit conc. Schwefelsäure (Chattaway, Stevens, *Soc.* **71**, 612). Durch Reduction von Isopersulfocyansäure mit Zinn und Salzsäure (Ch., St., *Soc.* **71**, 833). — Schmelzp.: 180°. Die nach dem raschen Erhitzen und sofortigen Abkühlen eintretende Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 149° {Prätorius} ist durch die grösstentheils erfolgte Zurückverwandlung in Rhodanammonium bedingt (Hantzsch, *A.* **296**, 93). Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 709. — Geschwindigkeit und Gleichgewicht bei der wechselseitigen Umwandlung von Thioharnstoff und Rhodanammonium durch Erhitzen: Waddell, *C.* **1899** I, 558. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 785. Oxydation mit Chromsäuregemisch: de Coninck, *C. r.* **128**, 365. Giebt mit alkalischer Alkalihypochloritlösung Stickstoff und SO_2 (de C., *C. r.* **126**, 907). Thioharnstoff condensirt sich beim Erhitzen mit ungesättigten Dicarbonsäuren zu Thiohydantoïnderivaten, z. B.: $\begin{matrix}CO_2H.CH:CH\\ CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}HS\\H_2N\end{matrix}>C:NH = H_2O + \begin{matrix}CO_2H.CH_2.CH—S\\CO.NH\end{matrix}>C:NH$; mit ungesättigten Monocarbonsäuren gelingt die Reaction nicht (Andreasch, *M.* **18**, 56). Mit Brommaleïnsäureäthylester entsteht Thiohydantoïncarbonsäureäthylester (S. 745), mit β-Bromlävulinsäureester α-Methyl-μ-Aminothiazol-β-Essigsäureäthylester (S. 745), mit βδ-Dibromlävulinsäure entsteht die Säure $C_7H_{10}N_4S_2O_2$ (Conrad, Schmidt, *A.* **285**, 203).

S. 1317, Z. 2 v. o. statt: „$K_2.C_3H_5N_2SO$“ lies: „$K.C_3H_5N_2SO$“.

S. 1317, Z. 5 v. o. statt: „Brombrenzweinsäure werden Sulfurinursäure“ lies: „Dibrombrenzweinsäure werden 2-Aminothiazolcarbonsäure(5)“.

Bestimmung von Thioharnstoff und substituirten Thioharnstoffen neben Rhodanaten durch Fällen mit $AgNO_3$ und Wägen des Ag_2S: Salkowski, *B.* **26**, 2498.

* Verbindungen mit Säuren (*S. 1317*). Das *Chlorhydrat ist entgegen den Angaben von Reynolds und Claus direct durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Thioharnstoffs mit HCl-Gas und Fällen mit Aether darstellbar (Hantzsch, *A.* **296**, 94). — Oxalsaurer Thioharnstoff. Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 716.

* Verbindungen mit Salzen (*S. 1317—1318*): Kurnakow, *Ж.* **25**, 565. — $PdCl_2.4CSN_2H_4$. Rothe, rhombische (Müller, *Ж.* **25**, 579) Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $PdSO_4.4CSN_2H_4$. Hellgelbe, vierseitige Täfelchen. Unlöslich in Wasser, löst sich in Vitriolöl. — $PtCl_2.2CSN_2H_4$. Fleischrother, krystallinischer Niederschlag. — $2NH_3.PtCl_2.2CSN_2H_4$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser. — $PtCl_2.4CSN_2H_4$. Gelbe, sechsseitige Prismen. Unlöslich in Alkohol. Durch H_2S wird kein PtS gefällt. — $PtCl_4.4CSN_2H_4.PtCl_2$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. — $PtBr_2.4CSN_2H_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus $PtCl_2.4CSN_2H_4$ und NaBr (K.). — $Pt(NO_3)_2.4CSN_2H_4$. *B.* Aus dem Sulfat und $Ba(NO_3)_2$ (K.). Monokline (Müller, *Ж.* **25**, 573) Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser. $PtSO_4.4CSN_2H_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. — $Pt(CNS)_2.4CSN_2H_4$. Braungelbe Täfelchen. Leicht löslich in Wasser.

*Alkylderivate des Thioharnstoffs (*S. 1319—1325*). Durch Einwirkung von Senfölen auf Hydroxylamin bezw. β-Alkylhydroxylamine entstehen Mono- bezw. Dialkyl-Oxythioharnstoffe, von welchen die ersteren unbeständige, die letzteren sehr beständige Verbindungen sind (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 117).

*Methylthioharnstoff $C_2H_6N_2S = NH_2.CS.NH.CH_3$ (*S. 1319*). *B.* Beim Erhitzen von Methylaminrhodanat auf 130—150° (SALKOWSKI, *B.* **26**, 2500). — $PtCl_4.4C_2H_6N_2S$. Tafeln (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 581).

Methyloxythioharnstoff $C_2H_6ON_2S = CH_3.NH.CS.NH.OH$. *B.* Aus festem Hydroxylamin und Methylsenföl (S. 723) in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 120). — Farblose, sechsseitige Tafeln; verpufft bei 101°. Sehr wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und Wasser. Mit $FeCl_3$ entsteht in wässeriger Lösung eine schmutzig-violette, in alkoholischer Lösung olivengrüne Färbung.

*Dimethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S$. a) ***ab-(s)-Derivat*** $CS(NH.CH_3)_2$ (*S. 1319*). Schmelzp.: 61° (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 170). — Golddoppelsalz. Schmelzp.: 108° (FR., A.). — Nitrosoderivat. Schmelzp.: 47°.

ab-Dimethyloxythioharnstoff $C_3H_8ON_2S = CH_3.NH.CS.N(OH).CH_3$. *B.* Aus β-Methylhydroxylamin und Methylsenföl in alkoholischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 125). — Nadeln oder dicke Krystalle. Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Aether und Wasser. Die Lösung wird von $FeCl_3$ grün gefärbt. — Silberverbindung. Farblose Nadeln. — Goldverbindung $C_3H_7ON_2S.AuCl_2$. Spaltet beim Lösen in heissem Wasser Goldchlorid ab unter Bildung der Verbindung $(C_3H_7ON_2S)_2AuCl$.

b) ***aa-(a)-Derivat*** $NH_2.CS.N(CH_3)_2$ (*S. 1319*). *B.* Beim Erhitzen von Dimethylaminrhodanat auf 130° (SALKOWSKI, *B.* **26**, 2504). Aus Cyandimethylamin und H_2S in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — Prismen. Schmelzp.: 159° (S.); 158—159° (W.).

Trimethylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.N(CH_3)_2$. Dicke, spitze Prismen (aus ligroïnhaltigem Benzol). Schmelzp.: 87—88° (DIXON, *Soc.* **67**, 557). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$.

*Aethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S = NH_2.CS.NH.C_2H_5$ (*S. 1320*). *B.* Beim Erhitzen von Aethylaminrhodanat auf 130—150° (SALKOWSKI, *B.* **26**, 2500). — $PtCl_2.4C_3H_8N_2S$. Krystallkörner. Schwer löslich in kaltem Wasser (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 582).

Aethyloxythioharnstoff $C_3H_8ON_2S = C_2H_5.NH.CS.NH.OH$. *B.* Aus festem Hydroxylamin und Aethylsenföl (S. 724) in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 119). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 109° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Verpufft beim Berühren mit einem heissen Glasstab.

*Diäthylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S$. a) ***ab-(s)-Derivat*** $CS(NH.C_2H_5)_2$ (*S. 1320*). $PtCl_2.4C_5H_{12}N_2S$. Gelbe, glänzende Blättchen (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 582).

s-Diäthyloxythioharnstoff $C_5H_{12}ON_2S = C_2H_5.NH.CS.N(OH).C_2H_5$. *B.* Aus wasserfreiem β-Aethylhydroxylamin und Aethylsenföl in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 122). — Monosymmetrische, tafelförmige Krystalle (HEDSTRÖM, *Z. Kr.* **28**, 513). Schmelzp.: 81°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. In wässeriger oder alkoholischer Lösung giebt $FeCl_3$ grüne Färbung. — Silberverbindung $C_2H_5N:C(SAg).N(OH).C_2H_5 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — Goldverbindung $C_5H_{11}ON_2S.AuCl_2$. Farblose Nadeln.

b) ***aa-(a)-Derivat*** $NH_2.CS.N(C_2H_5)_2$ (*S. 1320*). *B.* Aus Cyandiäthylamin und H_2S in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — Schmelzp.: 101—102°.

*Triäthylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = C_2H_5.NH.CS.N(C_2H_5)_2$ (*S. 1320*). Schmelzp.: 46° (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 582). — $PtCl_2.2C_7H_{16}N_2S$. Gelbrothe Krystallkörner (K.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $PtCl_2.4C_7H_{16}N_2S$. Orangerothe Krystalle.

a-Methyl-b-Aethyl-b-Oxythioharnstoff $C_4H_{10}ON_2S = CH_3.NH.CS.N(OH).C_2H_5$. *B.* Aus Aethylhydroxylamin und Methylsenföl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 128). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 114—116°, bei raschem Erhitzen: 122°.

aa-Dimethyl-b-Aethylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.N(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 37—37,5° (BILLETER, *B.* **26**, 1686).

S. 1320, Z. 12 v. u. statt: „$C_4H_9N_2S$“ lies: „$C_4H_{10}N_2S$“.

aa-Dipropylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = NH_2.CS.N(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Cyandipropylamin und H_2S in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — Schmelzp.: 67°.

aa-Dipropyl-b-Aethylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = NH(C_2H_5).CS.N(C_3H_7)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 34—34,5° (BILLETER, *B.* **26**, 1686).

*Butylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S$. c) ***Mit secundärem Butyl*** (*S. 1321*). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf natürliches (actives) sec.-Butylsenföl (S. 724) (GADAMER,

Ar. **237**, 97). — Monokline (SCHWANTKE) Krystalle. Schmelzp.: 136—137°. $[\alpha]_D^{20}$: +22,85° (in 94%igem Alkohol gelöst). $[\alpha]_D$: +33,7° (in gesättigter, wässeriger Lösung 1:104).

DIXON (*Soc.* **67**, 559) erhielt — vermuthlich aus inactivem Butylsenföl — ein Präparat vom Schmelzp.: 127,5—128,5°.

*ab-**Dibutylthioharnstoff** $C_9H_{20}N_2S = CS(NH.C_4H_9)_2$ (*S. 1321*). b) ****Disecundärbutylthioharnstoff*** $CS[NH.CH(CH_3)(C_2H_5)]_2$ (*S. 1321*). β) dd-Modification. *B.* Entsteht durch 8—10stdg. Erhitzen von d-sec.-Butylsenföl mit Wasser auf 200° (im Rohr) neben sec.-Butylamin (S. 608) (GADAMER, *Ar.* **237**, 99). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 108—110°. $[\alpha]_D^{17}$: +41° (in alkoholischer Lösung).

γ) i-d-Modification. *B.* Durch Einwirkung von inactivem sec.-Butylamin (S. 608) auf d-sec.-Butylsenföl (S. 724) (G., *Ar.* **237**, 101). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 102° bis 102,5°. $[\alpha]_D^{17}$: +18,53° (in alkoholischer Lösung).

*aa-**Diisoamylthioharnstoff** $C_{11}H_{24}N_2S = NH_2.CS.N(C_5H_{11})_2$ (*S. 1321*). *B.* Aus Cyandiamylamin und H_2S in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — Schmelzp.: 63—64°.

a-**Oxyamyl-b-Aethylthioharnstoff** $C_8H_{18}ON_2S = C_2H_5.CH(OH).CH(CH_3).NH.CS.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aminodiäthylcarbinol (S. 650) und Aethylsenföl (S. 724) (JÄNICKE, *B.* **32**, 1102). — Krystallmasse aus Benzol. Schmelzp.: 104—105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2.

a-**Oxyhexyl-b-Aethylthioharnstoff** $C_9H_{20}ON_2S = CH_3.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.NH.CS.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Diacetonalkamin (S. 650) und Aethylsenföl (S. 724) (KAHAN, *B.* **30**, 1325). — Krystalle. Schmelzp.: 198,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Essigester und in conc. Salzsäure, schwer in Wasser. Wird bei 100° von conc. Salzsäure in μ-Aethylhexylen-ψ-Thioharnstoff (S. 742) übergeführt.

Diheptylthioharnstoff $C_{15}H_{32}N_2S = CS(NH.C_7H_{15})_2$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59° (PONZIO, *G.* **26** I, 327). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Aceton, Aether und Benzol.

Isoundekylthioharnstoff $C_{12}H_{26}N_2S = NH_2.CS.NH.CH(CH_3).C_9H_{19}$. (Vgl. S. 614.) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (PONZIO, *G.* **24** II, 286). Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. — $4C_{12}H_{26}N_2S.PtCl_2$. Gelbe, amorphe Krusten (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 200°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser u. s. w.

Diisoundekylthioharnstoff $C_{23}H_{48}N_2S = CS[NH.CH(CH_3).C_9H_{19}]_2$. Glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 50—51° (PONZIO). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $4C_{23}H_{48}N_2S.PtCl_2$. Amorphes, orangefarbenes Pulver. Schmelzp.: ca. 60°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dipentadekylthioharnstoff $C_{31}H_{64}N_2S = CS(NH.C_{15}H_{31})_2$. Schmelzpunkt: 88,5° (JEFFREYS, *Am.* **22**, 25).

***Allylthioharnstoff, Thiosinamin** $C_4H_8N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 1321*). {Trocknes Thiosinamin absorbirt fast 2 Mol.-Gew. HCl-Gas (WILL, *A.* **52**, 11)} unter Bildung von salzsaurem Propylenpseudothioharnstoff (S. 741). Pharmakologische Wirkung: DÖLKEN, *Ar.* **235**, 437. — $3C_4H_8N_2S + HgCl_2$ (GADAMER, *Ar.* **233**, 646). — $3C_4H_8N_2S + 2CuCl$. — $C_4H_8N_2S.CuCl$ (G.). — $C_4H_8N_2S.2AgNO_3$. Glänzende Nadeln (G.). — $2C_4H_8N_2S + Hg(CN)_2$ (G.). — Pikrinsäureverbindungen (G.): $Ag.C_4H_7N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Krusten. — $Ag.C_4H_7N_2S + C_6H_3O_7N_3 + Ag.NO_3$. Gelbe Nadeln.

Brompropylenpseudothioharnstoff $C_4H_7N_2BrS = \begin{array}{l} CH_2Br.CH{-}S \\ \quad\cdot \\ CH_2.N \end{array}\!\!>C.NH_2$ *ist die Base der im Hptw. S. 1322, Z. 9—21 als „Bromid $C_4H_8N_2Br_2S$“ u. s. w. aufgeführten Verbindungen.* *B.* Aus dem Hydrobromid (s. u.) und feuchtem Silberoxyd (MALY, *Z.* **1867**, 44). Entsteht auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 2.3-Dibrompropylsenföl (S. 724) (DIXON, *Soc.* **69**, 22). Reagirt stark alkalisch.

*Hydrochlorid $C_4H_7N_2BrS.HCl$. *B.* Entsteht aus der Base $C_4H_7N_2BrS$ und Salzsäure (DIXON, *Soc.* **69**, 20). {Aus dem Hydrobromid und feuchtem Chlorsilber (MALY). — Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. Sehr leicht löslich in Wasser.}

*Hydrobromid $C_4H_7N_2BrS.HBr = \begin{array}{l} CH_2Br.CH{-}S \\ \quad\cdot \\ CH_2.N \end{array}\!\!>C.NH_2.HBr$. *B.* {Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, *Z.* **1867**, 42). — Gelbliche, sechsseitige Säulen.} Schmelzp.: 140° (DIXON, *Soc.* **69**, 19). {Löslich in Wasser und Alkohol.} Kalilauge scheidet die Base $C_4H_7N_2BrS$ ab. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird Thiosinamin zurückgebildet (GADAMER, *Ar.* **234**, 31). Mit $KClO_3$ + HCl entsteht β-Chlorbrommethyltaurocarbaminsäure (S. 733). Mit (1 Mol.-Gew.) alkoholischer Kalilauge und Methyljodid entsteht Methylbrompseudopropylenthioharnstoff (S. 742).

{$(C_4H_7N_2BrS.HBr)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen, orangeglänzenden Schuppen bestehend.} — $C_4H_7N_2BrS.HBr.AuCl_3$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag (G.). — Pikrat $C_4H_7N_2BrS.C_6H_3O_7N_3$. Blassgelbe, glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184—185° (G.); 187—188° (corr.) (DIXON, *Soc.* **69**, 21). Schwer löslich in siedendem Wasser.

Jodpropylenpseudothioharnstoff $C_4H_7N_2JS$ = $\begin{matrix}CH_2J.CH-S\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.NH_2$ *ist die Base der im Hptw. S. 1322, Z. 22—25 v. o. aufgeführten Verbindungen.* *B.* Aus dem Hydrojodid durch Kalilauge (DIXON, *Soc.* **69**, 26) oder Silberoxyd (GADAMER, *Ar.* **234**, 13). — Dickes Oel. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether). — * Hydrochlorid $C_4H_7N_2JS.HCl$. Schmelzp.: 132—133°. Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_4H_7N_2JS.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $(C_4H_7N_2JS.HCl).AuCl_3$. Schmelzp.: 113°. — * Hydrojodid $C_4H_7N_2JS.HJ$. {Fast farblose Krystalle (MALY, *Z.* **1869**, 258).} Schmelzpunkt: 132,5—133,5° (DIXON); 130,5° (unter Zersetzung) (GADAMER). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Pikrat $C_4H_7N_2JS.C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 176—177° (D., *Soc.* **69**, 26); 178—179° (G.).

* **Thiosinamindicyanid** (*S. 1322, Z. 26 v. o.*), sehr wahrscheinlich $HN:C.NH.CS.N(C_3H_5).C:NH$. *B.* Am zweckmässigsten durch Leiten von Cyan in eine wässerige Lösung von Thiosinamin und sofortiges Absaugen des ausgeschiedenen Cyanids (RUNDQUIST, *Ar.* **236**, 445). — Zersetzt sich bei 193°, ohne zu schmelzen.

Allyloxythioharnstoff $C_4H_8ON_2S = C_3H_5.NH.CS.NH.OH$. *B.* Aus wasserfreiem Hydroxylamin und Allylsenföl (S. 725) in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 121). — Krystallschuppen. Schmelzp.: zwischen 85° und 120°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether. Sehr wenig beständig.

μ-Methyl-Brompropylenpseudothioharnstoff $C_5H_9N_2BrS$ = $\begin{matrix}CH_2Br.CH-S\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.NH(CH_3)$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus ab-Methylallylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1322), gelöst in Alkohol, und Brom, gelöst in $CHCl_3$ (GADAMER, *Ar.* **233**, 670; **234**, 47) oder durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Dibrompropylsenföl (S. 724) und Methylamin (S. 596) (DIXON, *Soc.* **69**, 854). — Hydrochlorid $C_5H_9N_2BrS.HCl$. *B.* Aus dem Hydrobromid und AgCl (GADAMER). Krystalle. Schmelzp.: 120—123°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_9N_2BrS.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbrothe Warzen. — $C_5H_9N_2BrS.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 80°. — Hydrobromid $C_5H_9N_2BrS.HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 145° bis 146°. Verdünnte Kalilauge scheidet den öligen μ-Methyl-Brompropylenpseudothioharnstoff $C_5H_9N_2BrS$ ab.

a-Allyl-b-Methyl-b-Oxythioharnstoff $C_5H_{10}ON_2S = C_3H_5.NH.CS.N(OH)CH_3$. Monosymmetrische (HEDSTRÖM, *Z. Kr.* **28**, 513) Prismen. Schmelzp.: 54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol. $FeCl_3$ giebt grüne Färbung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 127).

Dimethylthiosinamin, aa-Dimethyl-b-Allylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = N(CH_3)_2.CS.NH.C_3H_5$. Flüssig (GADAMER, *Ar.* **233**, 672). — $C_6H_{12}N_2S.CuCl$. Kleine Krystalle. — $C_6H_{12}N_2S.AgNO_3$. Nadeln. — $C_6H_{12}N_2S.Br_2$. Krystalle. Schmelzp.: 207,5—208°. Leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{12}N_2S.ClBr.AuCl_3$. Schmelzp.: 70°.

Trimethylthiosinamin $C_7H_{14}N_2S = (CH_3)_2N.CS.N(CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von Allylsenföl (S. 725) mit Trimethylamin (S. 599) auf 160° (G.). — Fast unlöslich in Alkohol. — Bromid $C_7H_{14}N_2S.Br_2$. — $(C_7H_{14}N_2S.Br_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelb, amorph.

* **Aethylpseudothiosinamin** $C_6H_{12}N_2S$ = $\begin{matrix}CH_3.CH\,.\,S\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.NH.C_2H_5$ (*S. 1323*). Pikrat $C_6H_{12}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Feine, goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 143° (AVENARIUS, *B.* **24**, 263).

a-Allyl-b-Aethyloxythioharnstoff $C_6H_{12}ON_2S = C_3H_5.NH.CS.N(OH)C_2H_5$. *B.* Aus β-Aethylhydroxylamin (S. 615) und Allylsenföl (S. 725) (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 127). — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, schwer in Aether.

a-Allyl-b-Propyl-b-Oxythioharnstoff $C_7H_{14}ON_2S = C_3H_5.NH.CS.N(OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus β-Propylhydroxylamin (S. 616) und Allylsenföl (S. 725) (KJELLIN, *B.* **30**, 1893). — Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Giebt mit $FeCl_3$ eine grünblaue Färbung.

* **ab-Diallylthioharnstoff** $C_7H_{12}N_2S = C_3H_5.NH.CS.NH.C_3H_5$ (*S. 1323*). *B.* Beim Kochen von Allylsenföl (S. 725) mit Barytwasser (RUNDQUIST, *Ar.* **236**, 472). — Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroleumäther. — $C_7H_{12}N_2S.2HgCl_2$. Weisse, undeutlich krystallinische Masse.

ab-Allylcamphelylthioharnstoff $C_{13}H_{24}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH.C_9H_{17}$ (vgl. S. 621). Seideglänzende Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79—80° (ERRERA, *G.* **23** II, 504).

Crotylthioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.CH:CH.CH_3$ (vgl. S. 618). Weisse Krystalle. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem, löslich in Alkohol und Aether (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 264).

ab-Dicamphelylthioharnstoff $C_{19}H_{36}N_2S = CS(NH.C_9H_{17})_2$ (vgl. S. 621). Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 108—109° (ERRERA). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

*__Aethylenthioharnstoff__ $C_3H_6N_2S = C.SH \begin{matrix} \lessgtr N-CH_2 \\ | \\ \diagdown NH.CH_2 \end{matrix}$ (*S. 1323, Z. 13 v. u.*). Lässt sich durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder conc. Schwefelsäure nicht in einen Pseudoharnstoff überführen (SCHACHT, *Ar.* **235**, 441). — Metallsalzverbindungen (SCH.): $(C_3H_6N_2S)_2.Hg(CN)_2$. Glänzende, farblose Krystalle. — $(C_3H_6N_2S)_2.Cu_2Cl_2$. Glasartige, fast weisse Masse, durch $CuCl_2$ erhalten. — $(C_3H_6N_2S)_3.AgCl$. Glänzende, silberweisse Nadeln. — $(C_3H_6N_2S)_2.AuCl$. Glänzende, farblose Nadeln, durch $AuCl_3$ erhalten.

Chlormethylat $C_3H_6N_2S.CH_3Cl$. Rhombische, luftbeständige Krystalle. Schmelzp.: 92°. Giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat, Schmelzp.: 180°. — $(C_3H_6N_2S.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, rothe Krystalle. Schmelzp.: 178°. — $C_3H_6N_2S.CH_3Cl.AuCl_3$. Feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 194° (SCHACHT).

Jodmethylat $C_3H_6N_2S.CH_3J$. Wasserhelle, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform (SCH.).

Chloräthylat $C_3H_6N_2S.C_2H_5Cl$. $(C_3H_6N_2S.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, rechteckige Krystalle. Schmelzp.: 174°. — $C_3H_6N_2S.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 142° (SCH.).

Jodäthylat $C_3H_6N_2S.C_2H_5J$. Krystalle. Schmelzp.: ungefähr 157° (SCH.).

Verbindung mit Aethylenchlorid $(C_3H_6N_2S)_2.C_2H_4Cl_2$. $(C_3H_6N_2S)_2.C_2H_4Cl_2.(AuCl_3)_2$. Amorpher Niederschlag. — $(C_3H_6N_2S)_2.C_2H_4Cl_2.PtCl_4$. Amorpher, brauner Niederschlag (SCH.).

Verbindung mit Aethylenbromid $(C_3H_6N_2S)_2.C_2H_4Br_2$. Braune Nadeln (SCH.).

*__Aethylenpseudothioharnstoff__ $C_3H_6N_2S = \begin{matrix} CH_2-S \\ \cdot \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$ bezw. $\begin{matrix} CH_2.S \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.NH_2$ (*S. 1323, Z 5 v. u.*). Vgl.: GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2832. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die Benzolsuspension entstehen μ-Phenylthiazolin (Hptw. Bd. II, S. 1292 u. Spl. dazu) und Nitroäthylenpseudothioharnstoff (s. u.).

Nitroäthylenpseudothioharnstoff $C_3H_5O_2N_3S = C_3H_5N_2S.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Benzol fein vertheilten Aethylenpseudothioharnstoff, neben μ-Phenylthiazolin (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2834). — Gelbliche Nadeln aus 15 bis 20 Thln. siedendem Eisessig. Schmelzp.: 203—204° unter Aufschäumen.

Base $C_6H_{10}N_4S = \begin{matrix} CH_2-N:C.NH.CH_2 \\ | \quad\quad S \quad\quad | \\ CH_2.NH.C:N.CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von $CSCl_2$, unter Kühlung und Umschütteln, in die Lösung von 10 g Aethylendiamin (S. 625) in 200 g $CHCl_3$ (JAFFÉ, KÜHN, *B.* **27**, 1664). Die ausgeschiedene Masse wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. — Scheidet sich bei langsamem Krystallisiren (aus Wasser) in Prismen aus, die bei 218—220° unter Verkohlung schmelzen. Bei schnellem Krystallisiren entstehen Nadeln, die bei 227° schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit Bromwasser + HBr das Hydrobromid der Base $C_6H_{10}N_4$ (s. u.). — $C_6H_{10}N_4S.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 270° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol. — $C_6H_{10}N_4S.HgCl_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). — $C_6H_{10}N_4S.2HgCl_2$. Niederschlag. — $C_6H_{10}N_4S.HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246—247° (unter Zersetzung). — $C_6H_{10}N_4S.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 230° bis 231°. — Pikrat $C_6H_{10}N_4S.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229—230°.

Base $C_6H_{10}N_4$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eintröpfeln von Bromwasser in die Lösung der Base $C_6H_{10}N_4S$ (s. o.) in 10 Tropfen Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), versetzt mit 50 ccm Wasser (JAFFÉ, KÜHN, *B.* **27**, 1664). — $C_6H_{10}N_4.HBr$. Nadeln (aus 3 ccm absolutem Alkohol + 50 ccm absolutem Aether). Aeusserst löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronlauge.

*__Propylenpseudothioharnstoff__ $C_4H_8N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH \quad S \\ \cdot \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.NH_2$ (*S. 1324*). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Benzollösung entstehen Methyl-μ-Phenylthiazolin (Hptw. Bd. II, S. 1293 u. Spl. dazu) und Nitropropylenpseudothioharnstoff (S. 742) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2835). Pharmakologische Wirkung: DÖLKEN, *Ar.* **235**, 437.

N-Alkyl-Derivate s. *Aethylpseudothiosinamin u. s. w. Hptw. Bd. I, S. 1323 u. Spl. I, S. 740.*

Halogen-Derivate *s. S. 739, Z. 15 v. u. bis S. 740, Z. 15 v. o., sowie S. 740, Z. 24—33 v. o.*

Nitropropylenpseudothioharnstoff $C_4H_7O_2N_3S = C_4H_7N_2S.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Benzol gelösten Propylenpseudothioharnstoff, neben Methyl-*μ*-Phenylthiazolin (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2836). — Nadeln aus Alkohol, die sich am Licht allmählich dunkler gelb färben, gegen 161° sintern und bei 166° unter Gasentwickelung schmelzen.

Methyl-Brompropylenpseudothioharnstoff $C_5H_9N_2BrS = \begin{matrix} CH_2Br.CH & S \\ \cdot & \\ CH_2.N(CH_3) & \end{matrix} > C$: NH. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Stehen von Brompropylenpseudothioharnstoff (S. 739) mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge, Holzgeist und CH_3J (GADAMER, *Ar.* **234**. 45). — $(C_5H_9N_2BrS.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen oder Nadeln. — $C_5H_9N_2BrS.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 132—133°. — $C_5H_9N_2BrS.HJ$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 183—184°.

*Trimethylenthioharnstoff $C_4H_8N_2S = C.SH \begin{matrix} \nearrow N-CH_2 \\ \searrow NH.CH_2 \end{matrix} > CH_2$ (*S. 1325*). *B.* Aus Trimethylendiamin (S. 630) und CS_2 entsteht Trimethylendiaminsulfocarbonat, das beim Kochen mit Wasser H_2S abspaltet und den Thioharnstoff giebt (SCHACHT, *Ar.* **235**, 461). — Nadeln aus Chloroform oder rhombische Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 207°. Pharmakologische Wirkung: DÖLKEN, *Ar.* **235**, 437. — Metallsalzverbindungen (SCH.): $(C_4H_8N_2S)_2.(HgCl_2)_3$. Kleine, weisse Nadeln. — $(C_4H_8N_2S)_2.Hg(CN)_2$. Warzenförmige Krystalle. — $(C_4H_8N_2S)_2.PtCl_4$. Dunkelgelber Niederschlag. — $(C_4H_8N_2S)_2.Cu_2Cl_2$. Glasartige, schwachbläuliche Masse. — $(C_4H_8N_2S)_3.AgCl$. Kleine, helle Nadeln oder grössere Krystalle. — $C_4H_8N_2S.AgNO_3$. Nadeln. — $(C_4H_8N_2S)_2.AuCl$. Farblose Nadeln.

μ-Allyl-Butylenpseudothioharnstoff $C_8H_{14}N_2S = CH_2 < \begin{matrix} CH(CH_3).S \\ CH_2 \quad NH \end{matrix} > C:N.C_3H_5 = CH_2 < \begin{matrix} CH(CH_3).S \\ CH_2 \quad N \end{matrix} > C.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Allylsenföl (S. 725) und 3-Chlorbutylamin (S. 607) (LUCHMANN, *B.* **29**, 1430). Erstarrt nicht im Kältegemisch. — Pikrat $C_8H_{14}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 121—122°.

μ-Aethyl-Pentylenpseudothioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.NH \\ \cdot \\ C_2H_5.CH \quad S \end{matrix} > C:N.C_2H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Oxyamyläthylthioharnstoff (S. 739) mit conc. Salzsäure auf 100° (JÄNICKE, *B.* **32**, 1102). — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Pikrat $C_8H_{16}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzpunkt: 123°.

Pinakolylthioharnstoff, Hexylenthioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = CS < \begin{matrix} NH.C(CH_3)_2 \\ \cdot \\ NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 3-wöchentlichem Stehen von 45 g Aceton (S. 494) mit 50 ccm CS_2 und 110 ccm Ammoniak (HEILPERN, *M.* **17**, 232). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 240—243°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$-Lösung entstehen Acetonylharnstoff (S. 735), CO_2 und H_2SO_4. Indifferent. Mit Aethyljodid entsteht:

Aethylpinakolylthioharnstoff $C_9H_{18}N_2S = C_7H_{13}N_2S.C_2H_5$. — Platinsalz $(C_7H_{13}N_2S.C_2H_5.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangerothe Täfelchen. Schmelzp.: 161—163°.

μ-Aethyl-Hexylenpseudothioharnstoff $C_9H_{18}N_2S = CH_2 < \begin{matrix} CH(CH_3).S \\ C(CH_3)_2.N \end{matrix} > C.NH.C_2H_5$. *B.* Beim 2—3-stündigen Erhitzen von Oxyhexyläthylthioharnstoff (S. 739) mit conc. Salzsäure im Rohr auf 100° (KAHAN, *B.* **30**, 1325). — $(C_9H_{18}N_2S)_2.H_2PtCl_6$. Braungelbe Krystalle. Schwärzt sich bei 178° und zersetzt sich völlig bei 190—191°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{18}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: ca. 156—157°.

Thioharnstoffderivate von Sulfonen.

β-Diäthylsulfonpropylthioharnstoff $C_8H_{18}O_4N_2S_3 = NH_2.CS.NH.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Aus Aminosulfonal-Chlorhydrat (S. 693) und Rhodankalium (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2752). — Tafeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 201°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Eisessig, heissem Wasser und Alkohol.

Di-*β*-Diäthylsulfonpropylthioharnstoff $C_{15}H_{32}O_8N_2S_5 = CS[NH.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3]_2$. *B.* Aus Aminosulfonal und CS_2 (P., F.). — Vierseitige Tafeln von rhombischer Form aus Alkohol. Schmelzp.: 159—161°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, leicht in heissem Alkohol (P., F.).

β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff $C_{14}H_{30}O_4N_2S_3 = NH_2.CS.NH.CH_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in den meisten Solventien, schwer in Wasser und Ligroïn (P., F.).

Di-β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff $C_{27}H_{56}O_8N_2S_5 = CS[NH.CH_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2CH_3]_2$. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in den übrigen Solventien (P., F.).

Thioharnstoffderivate mit Säureradicalen.

Isovalerylthioharnstoff $C_6H_{12}ON_2S = NH_2.CS.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus rohem Isovalerylrhodanid (erhalten durch Kochen von Isovalerylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 459) mit Rhodanblei und Benzol) und alkoholischem Ammoniak (Dixon, *Soc.* **67**, 1045). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°.

*Thioharnstoffderivate mit Säureresten (*S. 1326—1330*).

*Isothioallophansäureester, Carboxyäthylthioharnstoff $C_4H_8O_2N_2S = NH_2.CS.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1326*). *B.* Aus Rhodanameisensäureester (S. 689) und alkoholischem Ammoniak (Doran, *Soc.* **69**, 331). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und CS_2.

ab-Carboxyäthylmethylthioharnstoff $C_5H_{10}O_2N_2S = NH(CH_3).CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Rhodanameisensäureester (S. 689) und Methylamin (S. 596) (D., *Soc.* **69**, 330). — Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 119—120°. Schwer löslich in Ligroïn.

ab-Carboxyäthyläthylthioharnstoff $C_6H_{12}O_2N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem Carboxyäthylmethylthioharnstoff (s. o.) (D.). — Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

ab-Carboxyäthylisobutylthioharnstoff $C_8H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_2CH.CH_2.NH.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53—54° (D.). Sehr leicht löslich in Aether u. s. w., ausser in Ligroïn.

*Thiobiuret $C_2H_5ON_3S + H_2O = NH_2.CO.NH.CS.NH_2 + H_2O$ (*S. 1326*). Schema zur Bezifferung von Derivaten: $\overset{c}{NH_2}.CO.\overset{b}{NH}.CS.\overset{a}{NH_2}$ (Dixon, *Soc.* **75**, 392).

Guanylthioharnstoff, Thiodicyandiamin $NH_2.CS.NH.C(:NH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1441.*

*Glykolylthioharnstoff, Thiohydantoïn $C_3H_4ON_2S = HN:C\left\langle\begin{matrix} NH.CO \\ S \quad CH_2 \end{matrix}\right.$ (*S. 1327*). *B.* Durch Einwirkung von KCNS in wässeriger oder alkoholischer Lösung auf die Chloracetylderivate des Harnstoffs (S. 732), Methyl- und Phenyl-Harnstoffs als Spaltungsproduct der intermediär gebildeten Isorhodanacetylharnstoffe (Frerichs, *Ar.* **237**, 313 ff.). Salzsaures Thiohydantoïn entsteht auch beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure + Wasser (Dixon, *Soc.* **63**, 816): $2CH_4N_2S + CHCl_2.CO_2H = C_3H_4N_2SO.HCl + CN.NH_2 + HCl + H_2O + S$. — Brom wirkt auf Thiohydantoïn nicht substituirend (vgl. Mulder, *B.* **8**, 1263 und Kramps, *B.* **13**, 789), sondern wird addirt (Andreasch, *M.* **18**, 89).

*Isothiohydantoïn (*S. 1327*); Synonym: Thiourantoïn, vgl.: Dixon, *Soc.* **71**, 637.

Die im Hptw. Bd. I, S. 1327 Z. 2 v. u. als Dibromthiohydantoïn $C_3H_2Br_2N_2SO$ aufgeführte Verbindung ist

Thiohydantoïndibromid $C_3H_4ON_2Br_2S = NH:C\left\langle\begin{matrix} NH \quad CO \\ S(Br_2).CH_2 \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Thiohydantoïn in Eisessiglösung (Andreasch, *M.* **18**, 89). — Weisses, schweres Krystallpulver aus Alkohol durch Aether. Sehr wenig löslich in Aether, leicht in Wasser und heissem Alkohol. Verliert alles Halogen durch $AgNO_3$. Spaltet bei der Oxydation den Schwefel theils als solchen, theils als Schwefelsäure ab. Zersetzt sich bei 182°.

Monosubstituirte Thiohydantoïne $\begin{matrix} CH_2 \quad S \\ CO.NH \end{matrix}\!>C:N.R$ entstehen durch Erhitzen von Rhodanblei unter Zusatz von Sand mit einem α-halogenirten Säure-Chlorid oder Bromid in Toluollösung und Behandlung des entstandenen Acylthiocarbimids mit primären oder secundären Aminen: $CH_2Cl.CO.NCS + R.NH_2 = HCl + \begin{matrix} CH_2-S \\ CO.NH \end{matrix}\!>C:NR$ (Dixon, *P. Ch. S.* **1897**, 6).

S. 1328, Z. 14 v. u. statt: „$C_5H_8N_2O$“ lies: „$C_5H_8N_2SO$“.

S. 1328, Z. 9 v. u. statt: „$C_5H_7N_3O_2 = C_5H_7N_2(NO)O$“ lies: „$C_5H_7N_3SO_2 = C_5H_7N_2(NO)SO$“.

N-Aethylthiohydantoïn $C_5H_8ON_2S = \begin{matrix} CH_2 & S \\ \vdots & \\ CO.NH & \end{matrix}\!\!>C:N.C_2H_5$. *B.* Man erwärmt je 1 Mol.-Gew. Aethylthioharnstoff (S. 738) und Chloressigsäure (S. 167) in Wasser gelöst, und engt nach dem Neutralisiren mit NH_3 ein (ANDREASCH, *B.* **31**, 137; *C.* **1899** II, 804). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_5H_8ON_2S.C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 157° und Zersetzung.

N-*r*-Diäthylthiohydantoïn $C_7H_{12}ON_2S = \begin{matrix} CH_2 & S \\ \vdots & \\ CO.N(C_2H_5) & \end{matrix}\!\!>C:N.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäure (S. 167) und Diäthylthioharnstoff (S. 738) (A., *B.* **31**, 137; *C.* **1899** II, 804). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Sehr leicht löslich.

Methyläthylthiohydantoïn $C_6H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CH_2—S—C:N(CH_3) \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CO.(C_2H_5)N \end{matrix}$ oder $= \begin{matrix} CH_2 \quad S \quad C:NC_2H_5 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CO.(CH_3).N \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure (S. 167) und ab-Methyläthylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1320) in wässeriger Lösung (A.). — Nadeln. Schmelzp.: 44°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton.

Methylallylthiohydantoïn $C_7H_{10}ON_2S$. *B.* Aus Chloressigsäure und ab-Methylallylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1322) (je 1 Mol.-Gew.) beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (A., *C.* **1899** II, 804). — Oel.

Aethylallylthiohydantoïn $C_8H_{12}ON_2S$. *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und ab-Aethylallylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1323) in alkoholischer Lösung (A., *C.* **1899** II, 805). — Oel.

* **C-Methylthiohydantoïn** $C_4H_6ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH & S \\ \vdots & \\ CO.NH & \end{matrix}\!\!>C:NH$ (*S. 1329, Z. 13 v. o.*). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von Thioharnstoff (S. 737) mit α-Brompropionsäure (S. 173) und Alkohol (DIXON, *Soc.* **63**, 818). Thioharnstoff und Brompropionsäureester werden in alkoholischer Lösung unter Rückfluss gekocht (ANDREASCH, *M.* **18**, 91). — Dünne, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204—205°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Bei längerem Kochen mit Barytwasser erfolgt Spaltung in CO_2, Ammoniak und α-Thiomilchsäure (S. 457). — $C_4H_6ON_2S.HBr$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

C-Methylthiohydantoïndibromid $C_4H_6ON_2Br_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S(Br_2) \\ \vdots \\ CO \quad NH \end{matrix}\!\!>C:NH$. *B.* Aus C-Methylthiohydantoïn und Brom in Eisessiglösung (A., *M.* **18**, 91). — Weisses Krystallmehl. Unlöslich in Aether. Schmelzp.: 176—177°. Verliert alles Halogen durch $AgNO_3$ oder SO_2.

C-Methyl-N-Aethylthiohydantoïn $C_6H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH & S \\ \vdots & \\ CO.NH & \end{matrix}\!\!>C:NC_2H_5$. *B.* Je 1 Mol.-Gew. Aethylthioharnstoff (S. 738) und α-Brompropionsäureester (S. 173) werden in alkoholischer Lösung erwärmt (A., *C.* **1899** II, 804). — Oel.

2-Methyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_5H_8ON_2S = CH_3N:C\!\!<\!\!\begin{matrix} S & CH_2 \\ NH.CO & \end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Methylthioharnstoff (S. 738) mit β-Jodpropionsäure (S. 179) und Essigsäureanhydrid (LANGLET, Privatmittheilung). Man zerlegt das Hydrojodid durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Aether. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether. — $C_5H_8ON_2S.HCl$. Feine Nadeln. — $C_5H_8ON_2S.HJ$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Eisessig.

2-Allyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_7H_{10}ON_2S = C_3H_5N:C\!\!<\!\!\begin{matrix} S & CH_2 \\ NH.CO & \end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Allylthioharnstoff (S. 739) mit β-Jodpropionsäure und Essigsäureanhydrid (L.). — Glänzende Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 129° (unter Zersetzung). — $C_7H_{10}ON_2S.HCl$. Nadeln. — $C_7H_{10}ON_2S.HJ$. Nadeln (aus Alkohol).

2-Acetyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_6H_8O_2N_2S = C_2H_3O.N:C\!\!<\!\!\begin{matrix} S & CH_2 \\ NH.CO & \end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Acetylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1325) mit β-Jodpropionsäure und Essigsäureanhydrid (L.). Man zerlegt das mit Alkohol übergossene, gepulverte Hydrojodid durch Ammoniak. — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 195° (unter Zersetzung). Sehr wenig

löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Wird von Alkalien in CO_2, Ammoniak, Essigsäure und β-Thiomilchsäure (S. 458), von Säuren in Ammoniak, Essigsäure und Sinapanpropionsäure (Hptw. Bd. I, S. 1260) zerlegt. — $C_6H_8O_2N_2S.HCl$. Nadeln. — $C_6H_8O_2N_2S.HJ$. Blätter. Schwer löslich in Eisessig. — $C_6H_8O_2N_2S.HNO_3$. Seideglänzende Nadeln.

α-Methyl-μ-Aminothiazol-β-Essigsäure $C_6H_8O_2N_2S = NH_2.C{<}\begin{matrix}N.C(CH_3)\\ \vdots\\ S.C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (bei 100°). *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff (S. 737) und 1 Mol.-Gew. β-Bromlävulinsäure (Hptw. Bd. I. S. 600), zerrieben mit wenig Wasser (Conrad, Schmidt, *A.* **285**, 207). Man neutralisirt nach 24 Stdn. mit $NaHCO_3$. — Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 259—260° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Alkalien, kaum in kaltem Wasser, schwer in Alkohol u. s. w. Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. — $C_6H_8O_2N_2S.HCl$. Täfelchen. — Baryumsalz. Amorph.

Aethylester $C_8H_{12}O_2N_2S = C_6H_7N_2SO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen einer conc. alkoholischen Lösung von β-Bromlävulinsäureäthylester mit einer conc. wässerigen Thioharnstofflösung (C., Sch., *A.* **285**, 208). Man neutralisirt mit Ammoniak. — Pyramidenförmige Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Salzsäure. — $(C_8H_{12}O_2N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

Säure $C_7H_{10}O_2N_4S_2 = NH{:}C{<}\begin{matrix}S.CH_2\\ \vdots\\ N{:}C.CH[S.C(NH).NH_2].CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (bei 100°). *B.* Das Hydrobromid entsteht bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol.-Gew. βδ-Dibromlävulinsäure (S. 241) mit 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff (S. 737) + wenig Wasser (C., Sch., *A.* **285**, 210). — Krystallpulver. Schmelzp.: 175—176° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Thiohydantoïncarbonsäure $C_4H_4O_3N_2S = \begin{matrix}NH{:}C.S.CH.CO_2H\\ \vdots \qquad \vdots\\ NH\ .\ CO\end{matrix}$. **Aethylester** $C_6H_8O_3N_2S = C_4H_3N_2SO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. conc. wässeriger Thioharnstofflösung (S. 737) in 1 Mol.-Gew. Brommalonsäureäthylester (S. 282) (C., Sch., *A.* **285**, 203). Man lässt 24 Stunden stehen. — Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: ca. 175° (unter Gasentwickelung). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelblau gefärbt. Die Färbung verschwindet beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in CO_2, Alkohol und Thiohydantoïn (S. 743).

Thiohydantoïnessigsäure $C_5H_6O_3N_2S = \begin{matrix}NH{:}C.S.CH.CH_2.CO_2H\\ \vdots \qquad \vdots\\ NH.CO\end{matrix}$. *B.* Bei gelindem, kurzem Erwärmen eines innigen Gemenges aus 5 g Thioharnstoff (S. 737) und 12,9 g Monobrombernsteinsäure (S. 286) (Tambach, *A.* **280**, 235). Bei 2-stdg. Erhitzen auf 105°, im Fläschchen, von 5 g Maleïnsäure oder Fumarsäure (S. 321, 323) mit 3,3 g Thioharnstoff und 3—4 ccm Wasser (Andreasch, *M.* **16**, 790). Man vermischt 2 g Thioäpfelsäure (S. 460), gelöst in wenig Wasser, mit Cyanamid (dargestellt durch Entschwefeln von 3 g Thioharnstoff mittels HgO) (A.). Aus Dehydrothiohydantoïnessigsäure (s. u.) durch Reduction mit Natriumamalgam (A., *M.* **18**, 81). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 210°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 200 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Dioxythiazolessigsäure (s. u.), und beim Kochen mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ Thioäpfelsäure. Zerfällt bei der Oxydation mit Baryumchlorat und Salzsäure in Harnstoff und Sulfobernsteinsäure (S. 463). — $NH_4.C_5H_5O_3N_2S + H_2O$. Glänzende, trikline (Fock, *A.* **280**, 237) Prismen. Verliert bei 150° alles Ammoniak. — $Na.C_5H_5O_3N_2S + 3H_2O$. Krystalle. — $Pb(C_5H_5O_3N_2S)_2$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend. — $(C_5H_6O_3N_2S.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Schwach gelbe Blättchen. Wird von Wasser zerlegt.

Dioxythiazolessigsäure $C_5H_5O_4NS = \begin{matrix}CO.S.CH.CH_2.CO_2H\\ \vdots \qquad \vdots\\ NH\quad CO\end{matrix}$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Thiohydantoïnessigsäure (s. o.) mit mässig verdünnter Salzsäure (Tambach, *A.* **280**, 241). — Monokline (Fock, *A.* **280**, 242) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 168,5—169°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Thiohydantoïn-α-Propionsäure $C_6H_8O_3N_2S = \begin{matrix}NH{:}C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H\\ \vdots \qquad \vdots\\ NH.CO\end{matrix}$. *B.* Citraconsäure (S. 325) und Thioharnstoff (S. 737) werden etwa 1 Stunde lang auf 110—120° erhitzt. Statt Citraconsäure kann auch deren Anhydrid verwendet werden. Entsteht auch aus Sulfhydrylbrenzweinsäure (S. 460) und Cyanamid (Hptw. Bd. I, S. 1435) (Andreasch, *M.* **18**, 56; vgl. Pike, *B.* **6**, 1106). — Schmelzp.: 224—225°. Hat saure sowohl, als auch basische Eigenschaften. Wird durch Aetzbaryt in Cyanamid und Sulfhydryl-

brenzweinsäure gespalten. Wird in salzsaurer Lösung durch Baryumchlorat zu Harnstoff und Sulfobrenzweinsäure (S. 463) oxydirt. — $(C_6H_7O_3N_2S)_2.Ba$. Amorpher, weisser Niederschlag. — Basisches Kupfersalz $C_6H_7O_3N_2S.CuOH$. Aus dem Ba-Salz mit Kupferacetat. — $C_6H_8O_3N_2S.HCl$.

Dimethylthiohydantoïn-α-Propionsäure $C_8H_{12}O_3N_2S = \frac{CH_3.N:C.S.CH.CH(CH_3).}{CH_3.N—CO}$ (CO_2H). *B.* Aus Citraconsäure und Dimethylthioharnstoff (S. 738) bei 110—130° (A., *M.* **18**, 70). — $(C_8H_{11}O_3N_2S)_2Ba$.

Allylthiohydantoïn-α-Propionsäure $C_9H_{12}O_3N_2S = \frac{NH:C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H}{C_3H_5.N—CO}$ oder $\frac{C_3H_5.N:C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H}{NH.CO}$. *B.* Aus Citraconsäure und Allylthioharnstoff (S. 739) bei 120—130° (A., *M.* **18**, 71). — $(C_9H_{11}O_3N_2S)_2Ba$.

Dehydrothiohydantoïnessigsäure $C_5H_4O_3N_2S = \frac{NH:C.S.C:CH.CO_2H}{NH.CO}$. *B.* Aus Brommaleïnsäure (S. 324) und Thioharnstoff in wässeriger Lösung in der Kälte (A., *M.* **18**, 78). — Krystalle aus siedendem Wasser oder siedendem Alkohol. Bräunt sich bei 200° und färbt sich bei 230—240° ganz dunkel, ohne zu schmelzen. Wird durch Natriumamalgam unter Bildung von Thiohydantoïnessigsäure (s. o.) und Thioäpfelsäure (S. 460) reducirt.

Thioharnstoff und Ketone:

Anhydrodiacetonthiocarbamid $C_7H_{12}N_2S = \begin{matrix}(CH_3)_2C.NH \\ CH \\ CH_3.C.NH\end{matrix}\!\!>CS$. *B.* Man vermischt die siedenden alkoholischen Lösungen gleicher Mol.-Gew. Diacetonamin-Dioxalat (S. 498) und KCNS, filtrirt, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand allmählich auf 130° (W. Traube, *B.* **27**, 279). — Nadeln (aus verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 249° (unter Bräunung). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Diacetonallylthioharnstoff $C_{10}H_{18}ON_2S = C_3H_5.NH.C(SH):N.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Diacetonamin (S. 498) und Allylsenföl (S. 725) (Traube, Lorenz, *B.* **32**, 3159). — Krystalle. Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in Aether, kaltem Wasser und Alkohol. Geht beim Erhitzen für sich oder in angesäuertem Wasser in Trimethyl-N-Allyldihydropyrimidylmercaptan $C_{10}H_{16}N_2S$ (Spl. zu Bd. IV, S. 530) über.

Acetylacetonthioharnstoff $C_6H_8N_2S = CH_2<\frac{C(CH_3):N}{C(CH_3):N}>CS$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen einer mit 100 Tropfen conc. Salzsäure versetzten Lösung von 1 g Acetylaceton (S. 530) und 1,5 g Thioharnstoff (S. 737) in möglichst wenig absolutem Alkohol (Evans, *J. pr.* [2] **48**, 503). Man zersetzt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch alkoholisches Ammoniak. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. — $C_6H_8N_2S.HCl$. Feine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag.C_6H_7N_2S + AgNO_3 + HNO_3$. Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak.

Dithiourimidoacetylaceton $C_7H_{12}N_4S_2 = CH_2<\frac{C(CH_3):N.CS.NH_2}{C(CH_3):N.CS.NH_2}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-tägigem Stehen einer mit 12 Tropfen conc. Salzsäure versetzten Lösung von 1 g Acetylaceton und 1 g Thioharnstoff in absolutem Alkohol (E., *J. pr.* [2] **48**, 506). — $C_7H_{12}N_4S_2.HCl$. Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 219° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

S. 1331, Z. 10 v. u. statt: „H. 19, 424" lies: „G. 19, 424".

*Aethylenselenharnstoff $C_3H_6N_2Se = \frac{CH_2\ \ Se}{CH_2.NH}>C:NH$ (*S. 1331*). Pikrat $C_3H_6N_2Se.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 220° (Baringer, *B.* **23**, 1004).

*Verbindungen $C_4H_8N_2Se$. a) ***β-Propylenpseudoselenharnstoff*** $\frac{CH_3.CH\ \ Se}{CH_2.NH}>C:NH$ (*S. 1331*). Pikrat $C_4H_8N_2Se.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmelzp.: 100° (unter Zersetzung) (B., *B.* **23**, 1004).

b) * ***γ-Propylenpseudoselenharnstoff, Trimethylenpseudoselenharnstoff*** $CH_2<\frac{CH_2\ \ Se}{CH_2.NH}>C:NH$ (*S. 1332*). Pikrat $C_4H_8N_2Se.C_6H_3O_7N_3$. Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 50—53° (B., *B.* **23**, 1004). Leicht löslich in Wasser.

***Harnsäure, 2,6,8-Trioxypurin** $C_5H_4O_3N_4 = CO\langle\begin{matrix} NH.CO.C.NH \\ NH \quad C.NH \end{matrix}\rangle CO$ (*S. 1332* bis *1335*). *Ueber Purin — die Stammsubstanz der Harnsäure und ihrer Derivate — s. Hptw. Bd. IV, S. 1247 u. Spl. dazu.* Geschichte der Harnsäure und ihrer Derivate: E. Fischer, *B.* **32**, 435.

V. Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 St. pro Kilogramm Körpergewicht: 0,009 g (Platt, *C.* **1897** II, 75). Nach Einnahme von salicylsaurem Natrium (Bohland, *J.* **1896**, 748), mehr noch nach Einnahme von Kalbsthymus (Weintraud, *J. Th.* **1895**, 482; Umber, *J. Th.* **1896**, 749) steigt der Harnsäuregehalt des Harnes. Vorkommen im Hundeharn: Solomin, *H.* **23**, 497. Ueber das Vorkommen im Blute s. Petren, *A. Pth.* **41**, 265. — *B.* Beim Erhitzen von Pseudoharnsäure (S. 752) mit Oxalsäure (Fischer, Ach, *B.* **28**, 2474). Wird leichter erhalten durch $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Thl. Pseudoharnsäure mit 500 Thln. Salzsäure (von 20%) (Fischer, *B.* **30**, 560; D.R.P. 94283; *C.* **1898** I, 229). Beim Erhitzen auf 120° von 1 Thl. 2,6-Dichlor-8-Oxypurin (Hptw. Bd. IV, S. 1248) mit 50 Thln. Salzsäure (D: 1,19) (F., A., *B.* **30**, 2211). Durch Oxydation von Hypoxanthin (Hptw. Bd. III, S. 967), Adenin (Hptw. Bd. IV, S. 1318) und Guanin (Hptw. Bd. III, S. 965) mittels Luftsauerstoff bei Gegenwart von Extracten der Leber und Milz (Spitzer, *C.* **1899** II, 214).

Liefert mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte Uroxansäure (S. 753). Das Kaliumsalz wird von Phosphoroxychlorid bei 160—170° in 2,6-Dichlor-8-Oxypurin übergeführt (F., A., *B.* **30**, 2209). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit frisch bereiteter Schwefelammoniumlösung auf 160° entsteht Thiouramil (S. 768), beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit gelber Schwefelammoniumlösung und Erwärmen des erhaltenen Productes mit verdünnter Salpetersäure entsteht dagegen Azurilsäure (S. 753). Beim Kochen der Harnsäure in alkoholischer Lösung mit Chloroform entstehen Xanthin (?) und Hypoxanthin (?) (Sundvik, *H.* **23**, 476). Harnsäure vereinigt sich mit Formaldehyd in verschiedenen Gewichtsverhältnissen. Am beständigsten und besten krystallisirt ist jedoch die Verbindung $C_5H_4O_3N_4 + 2CH_2O$ (s. unten: Diformaldehydharnsäure) (Weber, Pott, Tollens, *B.* **30**, 2514).

***Reactionen auf Harnsäure** (*S. 1333*). Die Murexidreaction erhält man auch, wenn man Harnsäure mit Jod (oder Jodsäure, Brom oder Chlorwasser) behandelt und die Lösung, welche dann Alloxan, Harnstoff und HJ (HBr) enthält, eindampft. (Durch HJ (HBr) wird hierbei Alloxan zu Alloxantin reducirt, während der Harnstoff das nothwendige Ammoniak liefert) (Vitali, *C.* **1898** I, 665). Historisches über die Murexidreaction vgl.: Fischer, *B.* **30**, 2236 Anm.

***Quantitative Bestimmung** (*S. 1334*). Zur Bestimmung durch Fällung als Ammonsalz und darauffolgende Titration mit Kaliumpermanganat (Methode von Hopkins) vgl.: Cazé, *J. Th.* **1895**, 80; Folin, *H.* **24**, 224; **25**, 64; v. Ritter, *J. Th.* **1895**, 87; *H.* **24**, 410. Bestimmung im Harn durch folgeweise Fällung mit Kupferlösung und Titration des Niederschlages mit Chamäleon: Mallet, *C.* **1899** I, 906. Man kocht mit Fehling'scher Lösung und bestimmt das gefällte Cu_2O (1 g Harnsäure = 0,8026 g Kupfer) (Riegler, *Fr.* **35**, 31). Man löst die Harnsäure in einem mässigen Ueberschuss von Normalkalilauge, giebt überschüssige $^1/_{30}$ normale Jodlösung (Jod in KJ) hinzu, lässt $^3/_4$ Stunden stehen, säuert dann mit Salzsäure schwach an und titrirt das gefällte, überschüssige Jod durch $^1/_{30}$ normale $Na_2S_2O_3$-Lösung (Kreidl, *M.* **14**, 110). 1 Mol.-Gew. Harnsäure verbraucht 2,3 Atome Jod (1 ccm der Jodlösung hält 0,00418 g Jod = 0,00237 g Harnsäure). Verfahren von Smidowitsch: *J. Th.* **1895**, 86. Quantitative Bestimmung durch Titration mit Piperidinlösung: Tunnicliffe, Rosenheim, *C.* **1897** II, 987. Schnell-Bestimmung im Urin: Bartley, *C.* **1897** II, 644.

***Trennung der Harnsäure von Guanin und Xanthin** (*S. 1334*): Horbaczewski, *H.* **18**, 344. Man löst das Gemisch in genügend viel Vitriolöl und verdünnt dann mit dem 4-fachen Volumen Wasser, wodurch nur Harnsäure ausfällt.

Verbindungen von Harnsäure mit Formaldehyd.

Oxymethylenharnsäure (Monoformaldehydharnsäure) $C_6H_6O_4N_4 + H_2O$ = $C_5H_3N_4O_3(CH_2.OH) + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Alkalisalze der Harnsäure in wässeriger Lösung (Böhringer & Söhne, D.R.P. 102158; *C.* **1899** I, 1261). — Prismen oder Nädelchen aus Wasser. Zersetzt sich von 320° ab. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Liefert bei der Reduction Methylharnsäure. Beim Kochen mit Wasser wird Formaldehyd abgespalten und Harnsäure regenerirt. Giebt mit Salpetersäure oder Chlorwasser stark die Murexidprobe. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

Diformaldehydharnsäure $C_7H_8O_5N_4 = C_5H_4O_3N_4.2CH_2O$. *B.* Beim Eintragen von Harnsäure in 40%ige Formaldehydlösung unter Erwärmen auf 100—110°, neben einer

gummiartigen Substanz, die auf 1 Mol.-Gew. Harnsäure 4—5 Mol.-Gew. Formaldehyd enthält (WEBER, POTT, TOLLENS, *B.* **30**, 2514; W., T., *A.* **299**, 345). — Krystallinisches Pulver aus Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. — $Ca.C_7H_6O_5N_4$. Weisser, amorpher Niederschlag. — $Ba(C_7H_7O_5N_4)_2$. Weisser, amorpher Niederschlag.

☞ *Im Folgenden sind von den zur Puringruppe gehörigen Derivaten der Harnsäure nur die Alkylharnsäuren und diejenigen Oxy- bezw. Chloroxy-Purine berücksichtigt, welche im Hptw. Bd. I, S. 1335—1337 bereits aufgeführt sind. Bezüglich der übrigen Verbindungen der Puringruppe vgl. Hptw. Bd. III, S. 952—969 und Spl. dazu: Körper der Xanthingruppe; Hptw. Bd. IV, S. 1246—1257 und Spl. dazu: Purin u. s. w.; Hptw. Bd. IV, S. 1318—1325 und Spl. dazu: Aminopurine.*

Alkylirte Harnsäuren. *B.* Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Alkalisalze der Harnsäure (bezw. ihrer Alkylderivate) in wässeriger Lösung bezw. wässeriger Suspension (E. FISCHER, *B.* **32**, 453; D.R.P. 91811, 92310, 93112; *C.* **1897** II, 157, 456, 1016). Die Halogenalkyle können auch durch Alkylester anderer Säuren, insbesondere der Salpetersäure, Schwefelsäure, Benzolsulfosäure und Isäthionsäure ersetzt werden (F., D.R.P. 94631; *C.* **1898** I, 296). Durch Reduction der Oxymethylenharnsäuren (vgl. oben), am besten in saurer Lösung (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 105345; *C.* **1900** I, 270).

Während die Harnsäure selbst gegen Alkalien sehr beständig ist, sind ihre Homologen gegen Alkali erheblich empfindlicher (F., *B.* **31**, 3266).

Methylharnsäuren $C_6H_6O_3N_4$ (*S. 1335—1336*). a) ***α-Säure, 3-Methylharnsäure***

```
                            NH——CO
                            ·
C6H6O3N4 + 1/2H2O = CO      C.NH
                    ·       ··    >CO + 1/2H2O
                    N(CH3).C.NH
```

(*S. 1335*). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3-Methyl-8-Chlorxanthin (Hptw. Bd. IV, S. 1252) mit rauchender Salzsäure auf 125° (F., ACH, *B.* **31**, 1984). — 1 Thl. Säure löst sich in 262 Thln. siedenden Wassers (v. LÖBEN, *A.* **298**, 186). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder PbO_2 entsteht α-Methylallantoïn (S. 758) (F., A., *B.* **32**, 2745). Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ 3-Methyl-8-Chlorxanthin. Geht beim Erhitzen ihres Pb-Salzes mit CH_3J + Aether auf 130—135° in 3,9-Dimethylharnsäure (S. 750) über (F., *B.* **32**, 269).

(3)-Methyloxymethylenharnsäure $C_7H_8O_4N_4 = C_5H_2O_3N_4(CH_3)(CH_2.OH)$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf die (3)-Methylharnsäure in alkalischer Lösung (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 102158; *C.* **1899** I, 1261). — Prismen aus Wasser. Zersetzt sich zwischen 310° und 320°.

b) ***β-Methylharnsäure, 9-Methylharnsäure*** $C_6H_6O_3N_4$ =

```
HN.CO
·
OC C——NH
·  ··     >CO
HN.C.N(CH3)
```

(*S. 1335*). *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von 9-Methyltrichlorpurin (S. 749) mit der 10-fachen Menge conc. Salzsäure auf 125° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2225). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder PbO_2 entsteht α-Methylallantoïn (S. 758) (F., ACH, *B.* **32**, 2747).

c) ***1-Methylharnsäure***

```
N(CH3).CO
·
CO      C.NH
·       ··    >CO
NH      C.NH
```

s. *Hptw. Bd. IV, S. 1254.*

d) ***7-Methylharnsäure***

```
NH.CO
CO  C.N(CH3)
·   ··       >CO
NH.C——NH
```

s. *Hptw. Bd. IV, S. 1255.*

e) ***δ-Methylharnsäure*** $C_6H_6O_3N_4 + H_2O$ =

```
      NH.CO
      ·
      CO  C.NH
      ·   ··    >CO + H2O.
CH3.N     C.NH
```

Zur Constitution vgl. auch: BEHREND, DIETRICH, *A.* **309**, 260; B., MEYER, *B.* **33**, 624. *B.* Aus Methylisodialursäure (Spl. zu I, 1395) und Harnstoff durch conc. Schwefelsäure bei 50° (v. LÖBEN, *A.* **298**, 184). Neben ζ-Methylharnsäure (s. u.), beim Kochen von 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin (Spl. zu IV, 1252) mit verdünnten Säuren (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2741). In geringer Menge aus ζ-Methylharnsäure durch Erhitzen derselben mit starker Salzsäure auf 100° oder, vollständiger, durch Erwärmen mit verdünntem Alkali (F., A.). — Sandige, farblose Krystalle (mikroskopische Prismen) aus Wasser. Löslich in 527 Thln. siedenden Wassers. Das Krystallwasser entweicht bei 150°. Die Säure giebt die Murexidreaction und wird durch PbO_2 zu α-Methylallantoïn (S. 758) oxydirt (v. L.). Wird von $POCl_3$ bei 130° kaum angegriffen, bei 140—145° jedoch innerhalb etwa 9 Stunden in 3-Methyl-8-Chlor-

xanthin umgewandelt. Liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl in alkalischer Lösung Tetramethylharnsäure. Geht durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° partiell in ζ-Methylharnsäure über (F., A.). — K-Salz. Mikroskopische Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

f) ***ζ-Methylharnsäure*** $C_6H_6O_3N_4$ = HN.CO / OC C.NH / CH_3.N.C.NH >CO. *B.* Durch Methyliren von harnsaurem Kalium in essigsaurer Lösung bei 100° (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2726). Durch Erhitzen von δ-Methylharnsäure mit rauchender Salzsäure auf 100° (F., A.). Beim Erwärmen des 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurins mit Salzsäure (neben δ-Methylharnsäure (F., A.). — Mikroskopische kurze Prismen oder rechteckige Tafeln aus Wasser, die 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 150° abgeben. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 600 Thln. siedendem Wasser. Giebt die Murexidreaction sehr stark. Reducirt ammoniakalische Ag-Lösung. Mit Harnsäure krystallisirt die ζ-Methylharnsäure aus Wasser gemeinschaftlich in einheitlich aussehenden Formen, die 2½ Mol.-Gew. H_2O enthalten (Trennung durch die K-Salze). Bei der Oxydation mit $KClO_3$ + HCl entsteht Methylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400), bei Anwendung von $KMnO_4$, bezw. von PbO_2 in essigsaurer Lösung α-Methylallantoïn (S. 758). Die Methylirung ergiebt in alkalischer Lösung bei 0—20° Hydroxycaffeïn (Hptw. Bd. III, S. 961) und 1,3-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) bei 35—40° viel Hydroxycaffeïn und etwas Tetramethylharnsäure, bei noch höherer Temperatur Tetramethylharnsäure (S. 751). Geht beim 5—6-stdg. Erhitzen mit $POCl_3$ auf 130° in 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin über (Unterschied von der α- und δ-Methylharnsäure). Geht durch längeres Erhitzen der alkalischen Lösung in δ-Methylharnsäure über. Kann über 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin und 3-Methylchlorxanthin in α-Methylharnsäure (s. o.) übergeführt werden. — Salze: Saures Na-Salz $C_6H_5O_3N_4Na$ + 4H_2O. Gallertartiger Niederschlag, der sich allmählich in Aggregate feiner Nädelchen umwandelt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — K-Salz (wahrscheinlich Dikaliumsalz). Glänzende, asbestartige, wasserhaltige Nädelchen, die sich oberhalb 130° zersetzen. — Saures Ca-Salz $(C_6H_5O_3N_4)_2Ca$ + 2H_2O. Nadeln aus ca. 400 Thln. heissem Wasser. Wird bei 180° wasserfrei. — Saures Ba-Salz $(C_6H_5O_3N_4)_2Ba$ + 4H_2O. Nädelchen oder Prismen. Giebt bei 125—130° 3 Mol., den Rest des Wassers bei 180° ab.

* **9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin** $C_6H_4ON_4Cl_2$ = N:C.Cl / Cl.C C.NH / N.C.N(CH_3) >CO (*S. 1335. Z. 10 v. u.*). *B.* Beim Eindampfen von 9-Methyltrichlorpurin (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **30**, 2224, Anm.). Durch Erhitzen von 3,9-Dimethylharnsäure (s. u.) mit $POCl_3$ + PCl_5 auf 145—155° (F., *B.* **32**, 270). Neben einer krystallinischen, bei 297—300,5° (corr.) schmelzenden Verbindung, beim Erhitzen von 9-Methyltrichlorpurin mit Normalkali bis zum Sieden. Beim Erwärmen von 9-Methyl-8-Aethoxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249) mit conc. Salzsäure (F., *B.* **30**, 1853). — Schmelzp.: 280—281° (corr.). Giebt, auf nassem Wege methylirt, 7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 750). Wird von alkoholischem Ammoniak bei 140—150° in 9-Methyl-6-Amino-8-Oxy-2-Chlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1323) übergeführt (F., *B.* **31**, 107).

9-Methyl-8-Aethoxy-2,6-Dichlorpurin N:CCl / ClC C N / N.C.N(CH_3) >C.OC_2H_5 *s. Hptw. Bd. IV, S. 1249.*

***9-Methyl-6,8(?)-Diäthoxychlorpurin** $C_{10}H_{13}O_2N_4Cl$ (*S. 1336, Z. 4 v. o.*). *B.* Aus 9-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (Hptw. Bd. I, S. 1336, Z. 4 v. o.) oder 9-Methyl-8-Aethoxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249) beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (E. FISCHER, *B.* **30**, 1855). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. (corr.): 149—150°. Löslich in 5—6 Thln. heissem Alkohol oder Essigester, in 2 Thln. siedendem Benzol, ca. 4000 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in conc. Salzsäure. Beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt Umwandlung in eine aus Alkohol in fächerförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzp.: 264° krystallisirende Verbindung ein.

***9-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin** $C_6H_3N_4Cl_3$ = N=CCl / CCl C N / N C.N(CH_3) >CCl (*S. 1336, Z. 10 v. o.*). *B.* Entsteht neben 7-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1247) durch 2½-stdg. Schütteln bei 65° von 5 g Trichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1246), gelöst

in 22 ccm Normalalkalilauge, mit 3,5 g CH_3J (E. FISCHER, *B.* **30**, 2224). Man entfernt das 7-Methyltrichlorpurin durch Auslaugen mit 10 Thln. Aceton und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — *Darst.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.) mit der 25-fachen Menge $POCl_3$ auf 160—165° unter Schütteln (E. F., *B.* **31**, 2568). — Schmelzp.: 177° (corr.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 9-Methyl-2(?)-Chlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1246). Bei der Reduction mit HJ + PH_4J entsteht vorwiegend ein wenig löslicher Körper, wahrscheinlich ein 9-Methylchlorjodpurin. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° vorwiegend 9-Methyl-6-Amino-2,8-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1321), neben 9-Methyl-8-Amino-2,6-Dichlorpurin (?) (Spl. zu Bd. IV, S. 1321) (E. F., *B.* **32**, 267). Beim Kochen mit wässerigem Alkali entsteht 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (E. F., *B.* **30**, 1853), mit alkoholischem in der Kälte 9-Methyl-8-Aethoxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249), beim Kochen 9-Methyldiäthoxychlorpurin (s. o.) (E. F., *B.* **30**, 1855). Liefert beim Abdampfen mit 20%iger Salzsäure 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin, beim 4-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 125° 9-Methylharnsäure (S. 748) (E. F., *B.* **30**, 2224).

```
                                   N——CH
9-Methyl-8-Oxypurin C6H6ON4 = CH  C     NH
                                   :  :        >CO
                                   N— C.N(CH3)
```

(*S. 1336, Z. 17 v. o.*). *B.* {Beim Erwärmen von 1 Thl.} 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.) {mit 20 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure, (E. FISCHER, *B.* **17**, 332)}.

*Dimethylharnsäuren $C_7H_8O_3N_4$ (*S. 1336—1337*). a) * ***α-Säure, 3,9-Dimethylharnsäure***

```
   HN.CO
   OC C——NH
   :  :      >CO
H3C.N.C.N(CH3)
```

(E. FISCHER, *B.* **32**, 268) (*S. 1336*). *B.* Durch 16-stdg. Erhitzen des Pb-Salzes der 3-Methylharnsäure (S. 748) mit CH_3J + Aether auf 130—135° (E. F.). — Krystallisirt aus heissem Wasser in wasserfreien, schmalen, schief abgeschnittenen Prismen, aus kaltem Wasser mit 1 Mol.-Gew. H_2O. Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ + PCl_5 auf 145—155° 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 749).

b) ***β-Säure, 7,9-Dimethylharnsäure***

```
NH.CO
CO  C.N(CH3)
:   :        >CO
NH.C.N(CH3)
```

(*S. 1336*). Das Ammonsalz bildet auch in warmem Wasser schwer lösliche Nädelchen (E. FISCHER, *B.* **28**, 2495).

c) ***1,3-Dimethylharnsäure, γ-Dimethylharnsäure*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1255.*

d) ***1,7-Dimethylharnsäure*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1255.*

e) ***3,7-Dimethylharnsäure, δ-Dimethylharnsäure*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1255.*

f) ***1,9-Dimethylharnsäure***

```
H3C.N.CO
   OC C——NH
   :  :      >CO.
  HN.C.N(CH3)
```

B. Durch 4-stdg. Erhitzen von 1,9-Dimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1253) mit 5 Thln. conc. Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 259). — Tafeln aus Wasser. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 400° unter Aufschäumen. Löslich in ca. 360 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien und NH_3. Giebt stark die Murexidreaction. Reducirt ammoniakalische Ag-Lösung beim Erwärmen. — Natriumsalz. Büschelförmige Nadeln. Kaliumsalz. Aeusserst feine Nädelchen. — Baryumsalze. Barytwasser fällt ein sehr wenig lösliches Salz, während $BaCl_2$ aus der ammoniakalischen Lösung in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Körner abscheidet.

```
                                     N   CH
7,9-Dimethyl-8-Oxypurin C7H8ON4 = CH  C.N(CH3)
                                     :   :       >CO
                                     N==C.N(CH3)
```

(*S. 1337, Z. 7 v. o.*). Reagirt neutral (E. FISCHER, *B.* **28**, 2495).

```
                                                    N   CCl
7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin C7H6ON4Cl2 = CCl C.N(CH3)
                                                    :   :       >CO
                                                    N   C.N(CH3)
```

(*S. 1337, Z. 15 v. o.*). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 3,7,9-Trimethylharnsäure (s. u.) mit 2 Thln. PCl_5 und 4 Thln. $POCl_3$ auf 140—150° (E. FISCHER, *B.* **28**, 2494). Aus dem Bleisalz des 2,6-Dichlor-8-Oxy-7-Methylpurins (Hptw. Bd. IV, S. 1249) und CH_3J (E. F.). Beim Erhitzen von 7- oder 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249 und

Spl. I, S. 749) mit je 1 Mol.-Gew. CH_3J und Normalkali im Rohre auf 100° (E. F., *B.* **30**, 1848, 1855; **32**, 270). Bei der Einwirkung überschüssigen Jodmethyls auf das Pb- oder K-Salz des 8-Oxy-2,6-Dichlorpurins (Hptw. Bd. IV, S. 1248) (E. F., Ach, *B.* **30**, 2211; D.R.P. 96854; *C.* **1898** II, 160). — Schmelzp.: 187—188° (corr.). Während das 8-Oxy-2,6-Dichlorpurin gegen Alkali recht beständig ist, wird das 7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin von Alkali leicht angegriffen (E. F., *B.* **31**, 3271).

***7,9-Dimethyl-6,8-Dioxypurin** $C_7H_8O_2N_4$ = HN.CO / HC C.N.CH₃ / N.C.N(CH₃) >CO (*S. 1337, Z. 23 v. o.*).

Geht beim Erhitzen mit CH_3J und Normalkalilauge auf 100° in 1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxypurin (Hptw. Bd. IV, S. 1254) über (E. Fischer, *B.* **30**, 1852).

Trimethylharnsäuren** $C_8H_{10}O_3N_4$ (*S. 1337*). a) ****3,7,9-Trimethylharnsäure

NH CO / CO C.N(CH₃) / N(CH₃).C.N(CH₃) >CO (*S. 1337*). *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen des Bleisalzes der δ-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) mit 1 Thl. CH_3J und 2 Thln. Aether auf 165—170° (E. Fischer, *B.* **28**, 2484). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 370—380° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Löslich in ca. 130 Thln. siedendem Wasser. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung (Unterschied von der β-Säure) (E. F., Ach, *B.* **28**, 2479). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 (+ $POCl_3$) auf 145—150° 7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.).

b) ***1,3,7-Trimethylharnsäure, Hydroxykaffeïn*** N(CH₃).CO / CO C.N(CH₃) / N(CH₃).C NH >CO *s. Hptw. Bd. III, S. 961.*

c) ***1,3,9-Trimethylharnsäure*** N(CH₃).CO / CO C——NH / N(CH₃).C.N(CH₃) >CO *s. Hptw. Bd. IV, S. 1256.*

d) ***1,7,9-Trimethylharnsäure*** H₃C.N.CO / OC C.N<CH₃ / CO / HN.C.N.CH₃. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1254) mit rauchender Salzsäure auf 110—115° (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 256). — Glänzende Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 348° (corr.) unter Aufschäumen. Löslich in ca. 19 Thln. siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in heissem $CHCl_3$, leicht in conc. Salzsäure, verdünnten Alkalien und NH_3. — Na-Salz. Häufig zu Warzen vereinigte Nadeln aus Natronlauge. — K-Salz. Nädelchen. — Ag-Salz. Verfilzte Nädelchen. Leicht löslich in NH_3.

***Tetramethylharnsäure** $C_9H_{12}O_3N_4$ = CO<N(CH₃).CO.C.N(CH₃) / N(CH₃) C.N(CH₃)>CO (*S. 1338*). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen des Bleisalzes der 1,3,9-Trimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1256) mit 1 Thl. CH_3J und 1 Thl. Aether auf 105° (E. Fischer, Ach, *B.* **28**, 2480). Aus Hydroxycaffeïn (Hptw. Bd. III, S. 961) mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge und CH_3J (E. F., *B.* **30**, 569). Durch Erhitzen von α-dimethylharnsaurem Kupferoxydul (S. 750) mit Jodmethyl (Böhriner & Söhne, D.R.P. 90309; *C.* **1897** I, 576). Durch Einwirkung von CH_3J auf δ- und ζ-Methylharnsäure (S. 748—749) in alkalischer Lösung bei 100° (E. F., A., *B.* **32**, 2732, 2742). Bei der Methylirung der Harnsäure auf nassem Wege (E. F., *B.* **30**, 3009). — Derbe monokline (Reuter, *B.* **30**, 3010; *C.* **1899** II, 178) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 228° (corr.). 1 Thl. löst sich in 39 Thln. Wasser von 20°, in 3 Thln. siedendem Wasser, in 27 Thln. siedendem Alkohol. Schmeckt stark bitter. Wird schon von kaltem verdünntem Alkali leicht angegriffen unter Abspaltung von etwas Methylamin und Bildung von Tetramethylureïdin (Hptw. Bd. IV, S. 1256). Wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Normalkalilauge innerhalb einiger Stunden völlig zersetzt (E. F., *B.* **31**, 3268). Beim Erhitzen mit $POCl_3$ entsteht Chlorcaffeïn (Hptw. Bd. III, S. 959), beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung entsteht Allocaffeïn (Hptw. Bd. III, S. 962), beim Einleiten in die Lösung in $CHCl_3$ Oxytetramethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1256).

Tetramethylureïdin $C_8H_{14}O_2N_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1256.*

Oxytetramethylharnsäure $C_9H_{12}O_4N_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1256.*

1,3-Diäthylharnsäure $C_9H_{12}O_3N_4$ = $CO\begin{matrix}N(C_2H_5).CO \\ \\ N(C_2H_5).C.NH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\ C.NH \\ \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Beim 4—5-stdg. Erhitzen von 1,3-Diäthylpseudoharnsäure (s. u.) mit 15 Thln. 25 %iger Salzsäure auf 100° (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1823). — Vierseitige, langgestreckte, schräg begrenzte Prismen aus heissem Wasser. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 300°. Löslich in ca. 50 Thln. heissem Wasser oder Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

***Pseudoharnsäure** $C_5H_6O_4N_4$ = $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CH.NH.CO.NH_2$ (*S. 1338*). Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 185° oder beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Harnsäure (E. FISCHER, ACH, *B.* **28**, 2474; E. F., *B.* **30**, 560; D.R.P. 94283; *C.* **1898** I, 229).

1-Methylpseudoharnsäure $C_6H_8O_4N_4$ = $OC\begin{matrix}CH_2.N.CO\\ \\HN.CO\end{matrix}CH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus 1-Methyluramil (S. 766) und Kaliumcyanat (E. FISCHER, CLEMM, *B.* **30**, 3091). — Aeusserst feine, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen aus Wasser. Färbt sich bei 200° roth und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung. Löslich in ca. 35 Thln. siedendem Wasser. Wird beim Erhitzen mit 20 %iger Salzsäure rasch in 1-Methylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1254) umgewandelt.

7-Methylpseudoharnsäure $C_6H_8O_4N_4 + H_2O$ = $OC\begin{matrix}HN.CO\\ \\HN.CO\end{matrix}CH.N(CH_3).CO.NH_2 + H_2O$. *Darst.* Man erwärmt 6 g 7-Methyluramil (S. 765) mit 25 ccm Wasser und 4,6 g KCNO ½ Stunde lang auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* **30**, 562). — Kleine, glänzende Krystalle, löslich in etwa 23 Thln. heissem Wasser, leicht löslich in K_2CO_3-Lösung. Die freie Säure wie auch ihr saures Kaliumsalz sind viel leichter löslich in Wasser, als Pseudoharnsäure und deren Kaliumsalz. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure leicht, langsam schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung in 7-Methylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) über.

1,3-Dimethylpseudoharnsäure $C_7H_{10}O_4N_4$ = $CO[N(CH_3).CO]_2CH.NH.CO.NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Dimethyluramil (S. 767) mit conc. überschüssiger KCNO-Lösung auf 100° (TECHOW, *B.* **27**, 3088). Man fällt nach dem Erkalten durch Salzsäure. — Kleine Krystalle. Schmilzt bei ca. 210° unter Zersetzung, röthet sich schon bei 100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Reducirt $AgNO_3$-Lösung. Zerfällt mit HNO_3 in Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entstehen γ-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) und Desoxyamalinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1404). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure γ-Dimethylharnsäure. — $K.C_7H_9O_4N_4 + H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_7H_9O_4N_4)_2 + 2H_2O$. Hellgrüner Niederschlag.

1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure $C_8H_{12}O_4N_4 + H_2O$ = $CO[N(CH_3).CO]_2CH.N(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus 1,3,7-Trimethyluramil (S. 767) und KCNO beim Erwärmen in wässeriger Lösung (E. FISCHER, *B.* **30**, 566). — Farblose Prismen aus heissem Wasser. Beim schnellen Erhitzen tritt gegen 195° Zersetzung ein; langsam erwärmt, schmilzt die Säure partiell bei 180—190°, wobei ein noch nicht bei 300° schmelzendes Product entsteht. Löslich in ca. 4 Thln. heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in concentrirter Salzsäure. Ammoniakalische, doch kein überschüssiges Ammoniak enthaltende Ag-Lösung wird beim Kochen stark, FEHLING'sche Lösung beim kurzen Kochen von der Säure gar nicht reducirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verwandelt sich die 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure leicht in Hydroxycaffeïn (Hptw. Bd. III, S. 961).

1,3-Diäthylpseudoharnsäure $C_9H_{14}O_4N_4$ = $CO[N(C_2H_5).CO]_2CH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus 1,3-Diäthyluramil (S. 768) und KCNO in wässeriger Lösung (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1823). — Vierseitige Prismen oder in radialfaserigen Aggregaten vereinigte spiessförmige Nadeln bezw. rechteckige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp. (corr.): ca. 196° unter Zersetzung. Löslich in ca. 18 Thln. siedendem Wasser oder 13 Thln. heissem Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure in 1,3-Diäthylharnsäure (s. o.) über.

K-Salz. Seideglänzende, röthliche Nädelchen. Löslich in 3 Thln. Wasser von Zimmertemperatur, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

Iminopseudoharnsäure $C_5H_7O_3N_5 + H_2O$ = $NH:C<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CH.NH.CO.NH_2$

$+ H_2O$. *B.* Beim Kochen von Aminomalonylguanidin (S. 764) mit einer conc. wässerigen Lösung von KCNO (W. Traube, *B.* **26**, 2558). — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 120° entsteht 2-Amino-6,8-Dioxypurin (Hptw. Bd. IV, S. 1324) (E. Fischer, *B.* **30**, 571).

β-Thiopseudoharnsäure $C_5H_6O_3N_4S + H_2O = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C(SH)}{NH \quad CO}>C.NH.CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei ½ stdg. Kochen von 5 g Thiouramil (S. 768) mit 3 g KCNO, gelöst in 30 g Wasser (E. Fischer, Ach, *A.* **288**, 171). — Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser, recht schwer in siedendem Alkohol, sehr leicht in Natronlauge, Soda und Ammoniak. Giebt mit Chlorwasser die Murexidreaction. Beim Schmelzen mit Oxalsäure entsteht Oxalyldithiouramil (S. 769).

β-Methylthiopseudoharnsäure $C_6H_8O_3N_4S = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C(S.CH_3)}{NH \text{———} CO}>C.NH.CO.NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° von 5 g S-Methylthiouramil (S. 768) mit einer Lösung von 3 g KCNO in 8 g Wasser (F., A., *A.* **288**, 173). — Nädelchen (aus heissem Wasser). Bräunt sich, rasch erhitzt, bei 290°. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Giebt mit Chlorwasser die Murexidprobe.

* **Uroxansäure** $C_5H_8O_6N_4$ (*S. 1339*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 Mol.-Gew. $KMnO_4$ in eine Lösung von 3 Mol.-Gew. (100 g) Harnsäure in 2 Liter alkalihaltigem Wasser (Sundwik, *H.* **20**, 396). — Liefert bei kurzem Kochen mit Kalilauge Oxonsäure (s. u.). — $Na_2.C_5H_6O_6N_4 + 8H_2O$. — $K_2.C_5H_6O_6N_4 + 4H_2O$ (S.). — $Ba.C_5H_6O_6N_4 + 3H_2O$.

* **Oxonsäure** $C_4H_5O_4N_3$ (*S. 1339*). *B.* Entsteht bei kurzem Kochen von Uroxansäure (s. o.) mit Kalilauge (S., *H.* **20**, 340).

Azurilsäure $C_4H_5O_3N_5$. *B.* Man erhitzt 10 g Harnsäure, gelöst in 300 ccm Wasser durch Zusatz von Kalilauge, mit 500 ccm gelber $(NH_4)_2S$-Lösung 5—6 Stunden lang auf 160°, fällt durch Essigsäure und erwärmt den abgesogenen Niederschlag (5 g) 5 Minuten lang mit 40 ccm Salpetersäure (D: 1,16) auf 55° (E. Fischer, Ach, *A.* **288**, 169). Man versetzt mit 1 Vol. Wasser und überschüssigem Ammoniak und fällt durch $AgNO_3$ das Silbersalz. — Krystalle (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 275°. Löslich in ca. 55 Thln. siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkalien. Giebt mit Chlorwasser die Murexidprobe. Der Rückstand nach dem Eindampfen mit Salpetersäure wird durch Kalilauge orange gefärbt.

2. * Glykolsäureamid, Aethanolamid $C_2H_5O_2N = OH.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1341*).
Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 785.

Isomeres Glykolsäureamid, Glykolimidohydrin (?) $C_2H_5O_2N = (OH)CH_2.C(OH)(:NH)$ (?) *s. Spl. zu S. 1490.*

3. * Amide der Säuren $C_3H_6O_3$ (*S. 1342—1343*).

* **Milchäthyläthersäureamid** $C_5H_{11}O_2N = CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$ (*S. 1343*). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brompropionamid (S. 703) in die Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (Blacher, *B.* **28**, 2353). Eine Lösung von Aethyläthermilchsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1470) in 3—4 Mol.-Gew. Eisessig wird in der Kälte mit Salzsäure gesättigt und die Lösung im Vacuum fractionirt (Colson, *A. ch.* [7] **12**, 252). — Schmelzp.: 64°.

Acetylmilchsäureacetamid $C_7H_{11}O_4N = CH_3.CH(O.CO.CH_3).CO.NH.CO.CH_3$. *B.* Bei der Vacuumdestillation des Reactionsproductes von Acetylchlorid auf Milchsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1470) (C., *Bl.* [3] **17**, 55). — Schmelzp.: 73°. Kp_{15}: 178—180°. Die Lösung in 2 Thln. warmem Wasser erstarrt unter Bildung eines Hydrats.

Diacetyldilactamid $C_{10}H_{15}O_6N = NH[CO.CH(O.CO.CH_3).CH_3]_2$. *B.* Aus dem Essigmilchsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1470) durch Zersetzung seines Chlorhydrats mit Wasser (C., *Bl.* [3] **17**, 56; *A. ch.* [7] **12**, 248). — Nadeln. Krystallisirt mit Benzol. Schmelzp.: 110°. Schwer löslich in Wasser. Wird von Wasser bei 100° zerlegt in Ammoniak, Milchsäure und Essigsäure.

α-Thiodilactylsäureamid $C_6H_{12}O_2N_2S = S[CH(CH_3).CO.NH_2]_2$ (vgl. S. 457).
a) ***α-Modification.*** Lange Nadeln. Löslich in 19,46 Thln. Wasser von 18° (Lovén, *B.* **29**, 1134).
b) ***β-Modification.*** Kurze Prismen. Löslich in 47,08 Thln. Wasser von 18° (L.).

4. * Amide der Säuren $C_4H_8O_3$ (*S. 1343*).

α-Oxyisobuttersäureamid $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2C(OH).CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Oxyisobutyriminoäthyläther (Hptw. Bd. I, S. 1490) und Wasser (Pinner, Imidoäther,

S. 37). Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 98°. Kp: 260°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

6. *Amide der Säuren $C_6H_{12}O_3$ (*S. 1344*).

γ-Oxyisocapronsäureamid $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Stehen von γ-Oxyisocapronsäureanhydrid (S. 227) mit wässerigem Ammoniak (bei 0° gesättigt) (Ström, *J. pr.* [2] **48**, 220). — Glänzende Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 101°. Zerfällt oberhalb 140° in Ammoniak und Oxyisocapronsäureanhydrid. Schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, fast unlöslich in kaltem Aether, unlöslich in CS_2 und Benzol.

F. *Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 1344—1356*).

1. *Brenztraubensäureamid $C_3H_5O_2N = CH_3.CO.CO.NH_2$ (*S. 1344*) und β-Oxyacrylsäureamid $C_3H_5O_2N = OH.CH{:}CH.CO.NH_2$.

*Harnstoffderivate der Brenztraubensäure und β-Oxyacrylsäure (*S. 1344 bis 1348*).

Tribrombrenztraubensäurediureïd $C_5H_7O_4N_4Br_3 = C_3HBr_3O_2(NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Harnstoff (S. 725) und Tribrombrenztraubensäure (Hptw. Bd. I, S. 588) (Böttinger, *B.* **27** Ref., 882). — Schmelzp.: 198—199° (unter Bräunung).

*Nitrouracil $C_4H_3O_4N_3 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.NO_2$ (*S. 1346*). Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 725.

*Methylnitrouracil $C_5H_5O_4N_3 + H_2O = CO\langle{N(CH_3).CH \atop NH\text{---}CO}\rangle C.NO_2 + H_2O$ (*S. 1346, Z. 21 v. u.*) (vgl. Behrend, *B.* **33**, 624). *B.* Durch Abspaltung von CO_2 aus Methylnitrouracilcarbonsäure (S. 755) (Behrend, Dietrich, *A.* **309**, 280). — Schmelzp.: 255—256° (bei 250° erweichend). 100 g Wasser von 25° lösen im Mittel 0,1721 g Substanz.

*Aminouracil $C_4H_5O_2N_3 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.NH_2$ (*S. 1347*). *B.* Man vermischt die Lösung von 5 g Nitrouracil-Kalium in 100 ccm warmem Wasser mit den Lösungen von 44 g Eisenvitriol und 15 g NaOH und filtrirt noch warm (Widman, *B.* **29**, 1955). — *Darst.* Durch Reduction des Nitrouracils mit Aluminiumamalgam in ammoniakalischer Lösung (80% der berechneten Ausbeute) (Behrend, Grünwald, *A.* **309**, 254). — Sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersetzt. 1 Thl. Aminouracil löst sich in rund 60 Thln. heissen und 1850 Thln. kalten Wassers. Salpetrige Säure erzeugt Diazouracil (s. u.). — $Na.C_4H_4O_2N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $C_4H_5O_2N_3.HNO_3 + H_2O$. Blättchen. — $(C_4H_5O_2N_3)_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Nadeln, die an der Luft leicht verwittern. — Pikrat $C_4H_5O_2N_3.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 147—148°.

Acetaminouracil $C_6H_7O_3N_3 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Aminouracil mit Acetanhydrid (B., Gr., *A.* **309**, 259). — Nädelchen (aus heissem Wasser). Sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Hydroxytheophyllin $C_7H_{10}O_3N_4 = CO\langle{N(CH_3).CH \atop N(CH_3).CO}\rangle C.NH.CO.NH_2$. *B.* Man löst 1,35 g Natrium in etwas verdünntem Methylalkohol, giebt dazu 5 g Hydroxyxanthin (Hptw. Bd. I, S. 1347), verdünnt mit warmem Wasser, bis alles gelöst ist, giebt dann 10 g CH_3J hinzu und erhitzt 8 Stunden auf 135° (Widman, *B.* **29**, 1955). Man übersättigt mit Essigsäure und fügt KCNO hinzu. — Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: oberhalb 290°. Unlöslich in kalter Natronlauge und Salzsäure.

*Diazouracil $C_4H_4O_3N_4 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.N{:}NOH$ (*S. 1347*). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Aminouracil in verdünnter Salzsäure mit $NaNO_2$ (Angeli, *G.* **24** II, 368).

2. *Amide der Säuren $C_4H_6O_3$ (*S. 1348—1355*).

2) * ***Ammoniakderivate der Acetylessigsäure*** (*S. 1348—1355*).

*Iminomethyluracil, 4-Methyl-2-Amino-6-Oxypyrimidin, Methylguanicil $C_5H_7ON_3 = HN{:}C\langle{NH.C(CH_3) \atop NH\quad CO}\rangle CH = NH_2.C\langle{N.C(CH_3) \atop NH\quad CO}\rangle CH$ (*S. 1348*). *B.* Aus Guanidin (S. 637) und Acetessigester (S. 237): vgl. Curetolo, *G.* **20**, 585. Durch Kochen von

4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1121) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) + rothen Phosphor (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 2924). — Nadeln aus viel Wasser, die sich von 290° ab schwärzen und bei 297—299° unter Aufschäumen schmelzen. Schmelzpunkt: 298—299° (rasch erhitzt, unter Zersetzung) (Michael, *J. pr.* [2] **49**, 41). Sublimirbar. Geht durch Kochen mit $POCl_3$ in 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin über. — $Na.C_5H_6ON_3$. Schuppen (aus Alkohol). — $(C_5H_7ON_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe Rhomboëder. Unlöslich in Aether-Alkohol. — Formiat $C_5H_7ON_3.CH_2O_2$. Nadeln.

Iminotrimethyluracil (Trimethylguanicil) $C_7H_{11}ON_3$ = $NH:C<^{N(CH_3).C(CH_3)}_{N(CH_3)\quad CO}>CH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Iminomethyluracil, CH_3J und Holzgeist bei 130° (Curetolo, *G.* **20**, 591). — Nadeln. Schmelzp.: 320°. — $C_7H_{11}ON_3.HJ$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 219—220°.

Harnstoff und Acetessigsäure (*S. 1349—1355*).

Uraminocrotonsäure $NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2H$. Aldehydderivate *s. S. 736.*

***Methyluracil** $C_5H_6O_2N_2$ = $CO<^{NH.C(CH_3)}_{NH\quad CO}>CH$ (*S. 1349*). *B.* Aus Benzalmethyloxypyrimidinhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1242) durch Kochen mit Salzsäure (Thiele, Bihan, *A.* **302**, 308). — Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 722. Liefert bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung (3 At.-Gew. O) neben Acetylharnstoff (S. 732) und Oxalsäure beträchtliche Mengen Oxalursäure (S. 761) und Essigsäure (Behrend, Dietrich, *A.* **309**, 275). Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 821) (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 1533).

***Chlormethyluracil** $C_5H_5O_2N_2Cl$ (*S. 1350*). Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 724.

***Brommethyluracil** $C_5H_5O_2N_2Br$ (*S. 1350*). Elektrische Leitfähigkeit: Tr.

***Nitromethyluracil** $C_5H_5O_4N_3$ = $CO<^{NH.C(CH_3)}_{NH.CO}>C.NO_2$ (*S. 1350*). Elektrische Leitfähigkeit: Tr., *Ph. Ch.* **16**, 724.

***α-Dimethyluracil** (*S. 1350, Z. 22 v. u.*) $C_6H_8O_2N_2$ = $CO<^{N(CH_3).C(CH_3)}_{NH\quad CO}>CH$ (Behrend, Meyer, *B.* **33**, 624). *B.* Entsteht vorzugsweise neben Trimethyluracil, wenn Methyluracilkalium mit etwa der doppelten Menge Benzol und 1¼ Thln. (1½ Mol.-Gew.) Jodmethyl 3 Stunden auf 140—150° erhitzt wird (Behrend, Dietrich, *A.* **309**, 266). — Schmelzp.: 219—220°. α-Dimethyluracil wird durch neutrale 4%ige $KMnO_4$-Lösung zu Methyloxalursäure (S. 761) oxydirt, die beim Eindampfen der Lösung theilweise in Oxalsäure und Methylharnstoff zerfällt. Giebt bei Einwirkung eines Gemisches von HNO_3 und H_2SO_4 zunächst Methylnitrouracilcarbonsäure (s. u.) und daraus durch CO_2-Abspaltung Methylnitrouracil.

β-Dimethyluracil $C_6H_8O_2N_2$ = $CO<^{N(CH_3).CO}_{NH.C(CH_3)}>CH$. *B.* Beim Methyliren des Methyluracils bezw. seiner Kaliumverbindung in wässerig-alkoholischer Lösung im offenen Gefässe (B., D., *A.* **309**, 268). — Derbe, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 260°. Kaum löslich in Aether, leichter in Chloroform, schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser. Giebt bei der Oxydation mit neutraler 4%iger $KMnO_4$-Lösung neben Oxalsäure und Essigsäure Methyloxalursäure und ab-Methylacetylcarbamid (S. 732).

***Trimethyluracil** $C_7H_{10}O_2N_2$ = $CO<^{N(CH_3).C(CH_3)}_{N(CH_3).CO}>CH$ (*S. 1350*). *B.* Durch Methyliren des Methyluracils in alkoholisch-wässeriger Lösung bei Verwendung eines grossen Ueberschusses an Jodmethyl und KOH (je 3 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Methyluracil) (B., D., *A.* **309**, 269).

*S. 1352, Z. 10 v. u. statt: „A. **242**" lies: „A. **244**".*

Uracilcarbonsäure $CO<^{NH.C(CO_2H)}_{NH.CO}>CH$ *s. Spl. zu Bd. I, S. 1396.*

***Nitrouracilcarbonsäure** $C_5H_3O_6N_3 + 2H_2O$ = $CO<^{NH.C(CO_2H)}_{NH.CO}>C.NO_2 + 2H_2O$ (*S. 1353*). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 724.

Methylnitrouracilcarbonsäure $C_6H_5O_6N_3$ = $CO<^{N(CH_3).C(CO_2H)}_{NH\quad CO}>C.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung eines Gemisches aus Schwefelsäure und salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf α-Dimethyluracil (s. o.) (Behrend, Dietrich, *A.* **309**, 278). — $K.C_6H_4O_6N_3 + H_2O$. Undurchsichtige, gelbliche Knollen (aus Wasser). Giebt beim Erhitzen in

wässeriger Lösung CO_2 ab und geht in Nitromethyluracil-Kalium über. — $K.C_6H_4O_6N_3 + KNO_3 + H_2O$. Durchsichtige, gelbe, monokline Prismen, welche an der Luft zerfallen. Zerfällt beim Umkrystallisiren aus Wasser von 50° in seine Bestandtheile.

*Thiomethyluracil $C_5H_6ON_2S = CS<{NH.C(CH_3) \atop NH.CO}>CH$ (*S. 1354*). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Na-Salzes: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 722.

3. *Amide der Säuren $C_5H_8O_3$ (*S. 1355*).

1) * ***Butyrylameisensäureamid*** $C_5H_9O_2N = C_2H_5.CH_2.CO.CO.NH_2$ (*S. 1355*).

Bimeres Butyrylameisensäureamid $(C_5H_9O_2N)_2$. *B.* Beim Vermischen bei 0° von 10 g rohem Butyrylcyanid (Hptw. Bd. I, S. 1474) mit 10 g Schwefelsäure (72 g Schwefelsäure, 13 g Wasser) (BRUNNER, *M.* **15**, 750). Man lässt 12 Stunden lang stehen und fällt dann durch Eisstücke. — Mikroskopische Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Propyltartronsäure (S. 362).

2) * ***Isobutyrylameisensäureamid*** $C_5H_9O_2N = (CH_3)_2CH.CO.CO.NH_2$ (*S. 1355*). *B.* Entsteht neben dem bimeren Amid bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 Thln. gekühlter Schwefelsäure in 1 Thl. rohes Isobutyrylcyanid (dargestellt aus Isobuttersäureanhydrid [Hptw. Bd. I, S. 463] und KCN) (B., *M.* **15**, 758). Man fällt nach 4 Stunden das bimere Amid durch Eisstücke, neutralisirt das Filtrat nahezu mit Soda und zieht das Amid mit Aether aus. — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 106—107° (B.); 110° (FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 887). Reichlich löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether und $CHCl_3$.

Bimere Verbindung $(C_5H_9O_2N)_2$. *B.* Siehe das Amid (BRUNNER, *M.* **15**, 765). — Mikroskopische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und in warmem Wasser. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Isopropyltartronsäure (S. 362).

3) * ***Lävulinsäureamid*** $C_5H_9O_2N = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1355*).

2,2,3,3,5,5-Hexachlor-Pentanon(4)-Amid(1), Amid der Dichloracetyltetrachlorpropionsäure $C_5H_3O_2NCl_6 = CCl_2H.CO.CCl_2.CCl_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Hexachlorcyclopentandion(1,3) (S. 535) in Benzollösung durch Einleiten von Ammoniak und Abkühlen (ZINCKE, ROHDE, *A.* **299**, 380). — Farblose Nadeln oder kleine, rhomboëdrische Krystalle aus heissem Wasser und heissem Benzol. Grosse Prismen aus heisser Salpetersäure. Schmelzp.: 155—156°. Wird in heisser Essigsäurelösung durch $SnCl_2$ zu dem Amid der Dichloracetyldichloracrylsäure (S. 757) reducirt.

4. *Amide der Säuren $C_6H_{10}O_3$ (*S. 1355*).

2) ***γ-Acetylbuttersäureamid, Hexanon(5)-Amid(1)*** $C_6H_{11}O_2N = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus γ-Acetylbuttersäureanhydrid (S. 243) und 2 Vol. conc. wässerigem Ammoniak (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 320). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 114°.

3) ***3-Methyl-Penten(2)-ol(4)-Amid(5)*** $C_6H_{11}O_2N = CH_3.CH{:}C(CH_3).CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Durch Verseifung des Tiglinaldehydcyanhydrins und Umkrystallisiren aus Methylalkohol (JOHANNY; vgl.: REDLICH, *Z. Kr.* **29**, 276). — Rhombische, farblose Säulen oder Tafeln, die an der Luft rasch verwittern.

5. *Amide $C_7H_{13}O_2N$ (*S. 1355*).

1) * ***β-Propyliden-α-Oxybutyramid, 3-Methyl-Hexen(3)-ol(2)-Amid(1)*** $C_2H_5.CH{:}C(CH_3).CH(OH).CO.NH_2$ (*S. 1355*). Trikline (STENGEL, *M.* **15**, 196) Plättchen.

3) ***Methylallyläthylidenmilchsäureamid, 2-Methyl-Hexen(5)-ol(2)-Amid(1)*** $CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CO.NH_2$ (vgl. S. 245). Monokline Tafeln. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn (FITTIG, HAVEN-BOYD, *A.* **303**, 176).

5a. Suberylglykolsäureamid $C_8H_{15}O_2N = C_7H_{12}(OH).CO.NH_2$.

B. Neben Suberonhydrocyanid bei der Einwirkung von HCN auf Suberon (S. 517) (BUCHNER, *B.* **30**, 1949). — Lamellen, die sich allmählich in Spiesse umlagern (aus Wasser). Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 130°.

6a. Oxydihydrocampholenamid $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{l}(CH_3)_2C \quad CH.CH_2.CO.NH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad >CH_2 \\ CH_3.CH.CH(OH)\end{array}$. *B.* Bei

mehrmonatlichem Stehen von feuchtem Isoaminocampher (Spl. zu Bd. III, S. 496) (TIEMANN, *B.* **30**, 329). — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 184°. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Beim Erhitzen mit Säuren entsteht Dihydrocampholenlacton (S. 250).

Dihydrocampholenimid $C_{10}H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C$—CH——CH_2 | >CH_2 | (CH_3)CH.CH.NH.CO. *B.* Bei der Destillation des gleich zusammengesetzten Isoaminocamphers (T., *B.* **30**, 328). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 108°. Kp: 266°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht bei Einwirkung von Säuren unter Abspaltung von Ammoniak in Dihydrocampholenlacton, beim Erhitzen mit Alkalien in β-Campholensäureamid (S. 708) über.

G. *Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 1356*).

(Vor I.) Amide der Säuren $C_4H_4O_3$.

Mucochlorsäureamid $C_4H_3O_2NCl_2 = C_3HCl_2O.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Mucochlorsäuremethylester (S. 253) in absolutem Aether (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 166°. Unlöslich in $CHCl_3$, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und in Natronlauge.

Mucobromsäureamid $C_4H_3O_2NBr_2 = C_3HBr_2O.CO.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 170° (unter Zersetzung) (H., C.). Fast unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit trockenem Brom auf 100° entsteht Dibrommaleïnimid (Hptw. Bd. I, S. 1390).

I. *Amide der Säuren $C_5H_6O_3$ (*S. 1356*).

2) * ***Derivate des β-Acetacrylsäureamids*** $CH_3.CO.CH:CH.CO.NH_2$ (*S. 1356*).

3,5,5-Trichlorpenten(2)-on(4)-Amid(1), Dichloracetyl-β-Chloracrylsäureamid $C_5H_4O_2NCl_3 = CHCl_2.CO.CCl:CH.CO.NH_2$. *B.* Beim Auflösen von 1,3,5,5-Tetrachlor-1-Iminopenten(2)-on(4) (S. 522, Z. 11 v. o.) in kalter Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1672). Man sättigt ein Gemisch aus 1,3-Dichlor-4-Iminocyclopentenon(2) (S. 522) und Eisessig mit Chlor und lässt einige Stunden lang stehen (Z., F.). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol.

* **2,3,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Amid(1), Dichloracetyldichloracrylsäureamid** $C_5H_3O_2NCl_4 = CCl_2H.CO.CCl:CCl.CO.NH_2$ (*S. 1356, Z. 11 v. o.*). *B.* Aus dem Amid der Dichloracetyltetrachlorpropionsäure (S. 756) in heisser Essigsäurelösung durch Reduction mittels Zinnchlorür (Z., ROHDE, *A.* **299**, 381). — Schmelzp.: 190°. Wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in das 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopentenon(2) (S. 522) verwandelt.

3,5,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Amid(1), Trichloracetyl-β-Chloracrylsäureamid $C_5H_3O_2NCl_4 = CCl_3.CO.CCl:CH.CO.NH_2$. *B.* Man löst 1,3,5,5,5-Pentachlor-1-Iminopenten(2)-on(4) (S. 522, Z. 28 v. o.) in kalter Natronlauge (Z., FUCHS, *B.* **26**, 1674). — Grosse Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 107—108°. Ziemlich löslich in Alkohol u. s. w.

* **Pentachlorpenten(2)-on(4)-Amid(1), Perchloracetylacrylsäureamid** $C_5H_2O_2NCl_5 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CO.NH_2$ (*S. 1356*). *B.* Beim Auflösen von Hexachlor-1-Iminopenten(2)-on(4) (S. 522, Z. 16 v. u.) in kalter Natronlauge (Z., F., *B.* **26**, 1677). — Schmelzp.: 145—146°.

2. *Amide der Säuren $C_6H_8O_3$ (*S. 1356*).

S. 1356, Z. 22 v. u. statt: „$C_6H_3Cl_6NO$“ lies: „$C_6H_3Cl_6NO_2$“.

3,5,5,5-Tetrachlor-2-Methylpenten(2)-on(4)-Amid(1), Trichloracetyl-β-Chlormethacrylsäureamid $C_6H_5O_2NCl_4 = CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Man löst Pentachlor-1-Imino-2-Methylpenten(2)-on(4) (S. 523, Z. 11 v. o.) in kalter Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1678). — Nadeln oder lange Blättchen. Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

H. *Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ (*S. 1356—1360*).

I. *Derivate des Glyoxylsäureamids $(OH)_2CH.CO.NH_2$ (*S. 1356—1360*).

* **Allantoïn, Glyoxyldiureïd** $C_4H_6O_3N_4 = CO<$NH.CH.NH.CO.NH$_2$ / NH.CO (*S. 1357-1358*).

V. Tritt in grösseren Mengen im Harn von Hunden nach Fütterung mit Kalbsthymus sowie mit Hypoxanthin (Hptw. Bd. III, S. 967) auf (MINKOWSKI, *A. Pth.* **41**, 393, 405; COHN, *H.* **25**, 507). Im Harn nach Fütterung von Rinderpankreas (SALKOWSKI, *C.* **1899** I, 298). Im Harn von Hunden, denen Hydrazinsulfat eingegeben wurde (BORISSOW, *H.* **19**, 502). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2652). — *B.* Ueber den Verlauf der Bildung von Allantoïn aus Harnsäure, bezw. von α- und β-Methylallantoïn aus den methylirten Harnsäuren vgl.: E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2724. Die Angabe (*S. 1358, Z. 22—24 v. o.*) betreffs der Zersetzung von Allantoïn durch Hefe unter Bildung von Oxalsäure konnte PODUSCHKA (*A. Pth.* **44**, 60) nicht bestätigen. — Quantitative Bestimmung: PODUSCHKA.

*α-**Methylallantoïn** $C_5H_8O_3N_4 = CO\left\langle\begin{matrix}NH\text{——}CO\\N(CH_3).CH.NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.$ (*S. 1358, Z. 21 v. u.*). *B.* Durch Oxydation von α-, β-, δ- und ζ-Methylharnsäure (S. 748—749) mit $KMnO_4$ oder PbO_2 in wässeriger Lösung (v. LOEBEN, *A.* **298**, 186; E. F., A., *B.* **32**, 2745). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 255—259° (corr.) unter Zersetzung. 1 g löst sich in 262 Thln. siedendem Wasser (v. L.).

β-**Methylallantoïn** $C_5H_8O_3N_4 = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\NH\text{——}CH.NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Oxydation von 1- und 7-Methylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1254—1255) mit $KMnO_4$ oder PbO_2 in wässeriger Lösung (E. F., A., *B.* **32**, 2745). — Prismen mit $1H_2O$ aus Wasser, die bei 100° wasserfrei werden, bei 226—227° (corr.) schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure entsteht α-Methylhydantoïn (S. 734).

3. γ-Diäthylsulfonvaleriansäurediäthylamid $C_{13}H_{27}O_5NS_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Diäthylamin auf das in Toluollösung durch 2—3-stdg. Erwärmen der entsprechenden Säure mit PCl_3 dargestellte Chlorid (POSNER, *B.* **32**, 2810). — Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 101°. Wirkt schwächer als Sulfonal.

I. *Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 1360—1388*).

Einwirkung von PCl_5 auf die Imide zweibasischer Säuren: ANSCHÜTZ, *A.* **295**, 88.

I. *Amide der Oxalsäure (*S. 1361—1371*).

1) * **Oxaminsäure, Aethanamidsäure** $C_2H_3O_3N = CO_2H.CO.NH_2$ (*S. 1361*). *B.* Bei der Oxydation von Aminosäuren, Eiweiss, Milchsäure, Aepfelsäure u. s. w. durch Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung (HALSEY, *H.* **25**, 325). Mol. Verbrennungswärme (constanter Druck) 132,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 263). — Verhalten im Thierkörper: SCHWARZ, *A. Pth.* **41**, 60. — Oxaminsaures Hydroxylamin $NH_3O.C_2H_3O_3N$. *B.* Aus oxaminsaurem Baryum und schwefelsaurem Hydroxylamin. In Wasser leicht lösliche Krystalle (SSABANEJEW, *Ж.* **31**, 378; *C.* **1899** II, 32). — Oxaminsaures Piperazin $C_4H_{10}N_2.C_2H_3O_3N$. *B.* Beim Stehen von ätheroxalsaurem Piperazin mit alkoholischem Ammoniak (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 23). Monokline Tafeln (aus verdünntem Alkohol).

* **Methylester** $C_3H_5O_3N = C_2H_2NO_3.CH_3$ (*S. 1361*). Mol. Verbrennungswärme (constanter Druck) 304,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266).

Halborthooxaminsäuremethylester $C_5H_{11}O_4N = NH_2.CO.C(OCH_3)_3$. *B.* Aus Halborthooxalsäuremethylester mit alkoholischem Ammoniak bei 100° (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 16). — Krystalle. Schmelzp.: 118°. In Alkohol und Aether leicht löslich.

* **Aethylester, Oxamäthan** $C_4H_7O_3N = C_2H_2NO_3.C_2H_5$ (*S. 1362*). Mol. Verbrennungswärme (constanter Druck) 457,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). Kryoskopisches Verhalten: LACHMAN, *Ph. Ch.* **22**, 171. Wird beim Erwärmen mit alkalischer Hypochloritlösung unter reichlicher Gasentwickelung zersetzt (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 907).

S. 1362, Z. 7 v. o. statt: „$C_6H_8ClNO_4$" lies: „$C_6H_8Cl_3NO_4$".

* **Dimethyloxaminsäure** $C_4H_7O_3N = (CH_3)_2N.CO.CO_2H$ (*S. 1362*). Flache Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 130° (unter Zersetzung) (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 335). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Dimethylformamid.

* **Aethylester** $C_6H_{11}O_3N = C_4H_6NO_3.C_2H_5$ (*S. 1363*). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei −22°. Kp: 241—242°. Kp_{18}: 129,5°. D^{15}: 1,081 (F., R., *R.* **13**, 339). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Beim Behandeln mit wässeriger Methylaminlösung entstehen ab-Dimethyloxamid und Trimethyloxamid.

Butyloxaminsäure $C_6H_{11}O_3N = NH(C_4H_9).C_2O_2.OH$. $Ca.(C_6H_{10}NO_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 296). — Butylaminsalz $NH_2(C_4H_9).C_6H_{11}O_3N$. Gleicht dem Oxamid.

Isoamyloxaminsäure $C_7H_{13}O_3N = NH(C_5H_{11}).C_2O_2.OH$. $Ca(C_7H_{12}O_3N)_2 + H_2O$. Nadeln (B., *A. ch.* [7] **3**, 307). — $Ca(C_7H_{12}O_3N)_2 + 2H_2O$. Tafeln. — Isoamylaminsalz $NH_2(C_5H_{11}).C_7H_{13}O_3N + 1H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser.

*S. 1364, Z. 2 v. o. statt: „B. **6**" lies: „B. **5**".*

*Die im Hptw. Bd. I, S. 1364, Z. 3 v. o. als **Piperazyloxaminsäurediäthylester** bezeichnete Verbindung dürfte das ätheroxalsaure Salz eines **Aethoxalylpiperazins*** $C_{12}H_{20}O_7N_2 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N.CO.CO_2.C_2H_5\\ >C_2H_4\\ NH.OH.CO.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$ *darstellen* (vgl. Rosdalsky, *J. pr.* [2] **53**, 23).

Diäthoxalylpiperazin $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N.CO.CO_2.C_2H_5\\ >C_2H_4\\ N.CO.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus trockenem Piperazin und Oxaläther, gelöst in absolutem Alkohol (R., *J. pr.* [2] **53**, 23). — Blättchen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 115°.

Oxalcarbaminsäureäthylester $C_2H_5CO_2.NH.C_2O_2.O.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1257, Z. 5 v. o.*

Oxaminessigsäure $C_4H_5O_5N = CO_2H.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Oxamidoessigsäure (S. 761) und Baryt (Kerp, Unger, *B.* **30**, 582). — $C_4H_4NO_5.Ag$. Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{13}O_5N = C_4H_3NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus trockenem salzsaurem Glykokollester (S. 655), vertheilt in Benzol und $Cl.CO.CO_2.C_2H_5$ (K., U., *B.* **30**, 583). — Flüssig. Kp_{12}: 197—198°. D^{20}: 1,183.

Oxamäthanpropionsäurediäthylester $C_9H_{15}O_5N = C_2H_5.CO_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und salzsaurem α-Aminopropionsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1194) vertheilt in Benzol (K., U., *B.* **30**, 584). — Flüssig. Kp_{14}: 169—172°.

S. 1364, Z. 33 v. o. statt: „$C_2H_5NSO_2$" lies: „$C_3H_5NSO_2$".

2) ***Oxamid, Aethandiamid** $C_2H_4O_2N_2 = C_2O_2(NH_2)_2$ (*S. 1364—1365*). Schmelzp.: 417—419° (im geschlossenen Röhrchen, unter Zersetzung) (Michael, *B.* **28**, 1632). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 203,3 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 264). Aus der auf 100° erwärmten Lösung von 2,5 g Oxamid in 10 ccm Schwefelsäure krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $C_2H_4N_2O_2.2H_2SO_4$ (Marsh, *Proc. chem. Soc.* Nr. **136**, 58). — Oxamid giebt mit Kupfersalz und Kali rothe Färbung (vgl. Schiff, *A.* **299**, 253).

Semitartrat $2C_2H_4O_2N_2.C_4H_6O_6$. Rhombische (Wyrubow, *A. ch.* [7] **5**, 125) Tafeln (Topin, *A. ch.* [7] **5**, 124).

a-Dimethyloxamid $C_4H_8O_2N_2 = N(CH_3)_2.C_2O_2.NH_2$. *B.* Aus Dimethyloxaminsäure-Aethylester (S. 758) und conc. wässerigem Ammoniak (Franchimont, Rouffaer, *R.* **13**, 336). — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 104°. Ziemlich löslich in siedendem Benzol und in $CHCl_3$, schwer in Aether, sehr leicht in Wasser und Alkohol. Destillirt im Vacuum unzersetzt. Wird von höchst conc. Salpetersäure sofort zerlegt in $NH(CH_3)_2$, CO, CO_2 und N_2O.

***s-Dinitrodimethyloxamid** $C_4H_6O_6N_4 = C_2O_2[N(NO_2).CH_3]_2$ (*S. 1365*). *B.* Löst man 30 g Dimethyloxamid allmählich in 150 g höchst conc. Salpetersäure, ohne abzukühlen, lässt 1 Stunde lang stehen und giesst dann in 1800 g kaltes Wasser, so fällt Dinitrodimethyloxamid aus (Franchimont, *R.* **13**, 311; vgl. {*R.* **2**, 96; **4**, 197}). — *Darst.* Beim Eintragen unter Kühlung von 100 g destillirter Schwefelsäure in die Lösung von 20 g Dimethyloxamid in 50 ccm roher Salpetersäure (Thiele, C. Meyer, *B.* **29**, 961). Man giesst auf Eis.

Trimethyloxamid $C_5H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2N.C_2O_2.NH(CH_3)$. *B.* Entsteht neben ab-Dimethyloxamid beim Behandeln von Dimethyloxaminsäure-Aethylester (S. 758) mit conc. wässeriger Methylaminlösung (Franchimont, Rouffaer, *R.* **13**, 341). — Sehr hygroskopische Tafeln. Schmelzp.: 32° (?).

Tetramethyloxamid $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2O_2[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1 Thl. Dimethylcarbaminsäurechlorid (S. 712), gelöst in 5 Thln. absolutem Aether, mit Natrium (Fr., R., *R.* **13**, 341). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, schwer in Aether.

Dinitrodiäthyloxamid $C_6H_{10}O_6N_4 = C_2O_2[N(NO_2).C_2H_5]_2$. *B.* Man bringt 5 g Diäthyloxamid in kleinen Portionen zu 20 ccm absoluter Salpetersäure und überlässt das Product einige Tage sich selbst (Umbgrove, Franchimont, *R.* **16**, 386). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 35°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

Wird durch NH_3 in Oxamid und die NH_3-Verbindung des Aethylnitramins (S. 601) gespalten.

Dinitrodipropyloxamid $C_8H_{14}O_6N_4 = C_2O_2[N(NO_2).C_3H_7]_2$. *B.* Durch Nitriren von Dipropyloxamid (U., Fr., *R.* **17**, 272). — Aus Alkohol grosse Tafeln. Schmelzp.: 44°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Dibutyloxamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = C_2O_2[NH(C_4H_9)]_2$. Krystallinischer Niederschlag. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (Berg, *A. ch.* [7] **3**, 294). Aeusserst schwer löslich in Wasser.

Di-2,2-Dimethobutyloxamid $C_{14}H_{28}O_2N_2 = [-CO.NH.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_3]_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (Eschert, Freund, *B.* **26**, 2493).

Di-Dihydroisolauronyloxamid $C_{20}H_{36}O_2N_2 = C_2O_2(NH.C_9H_{17})_2$. Durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 133—134° (Blanc, *C. r.* **130**, 39).

Dimenthonyloxamid $C_{22}H_{40}O_2N_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_{19})_2$ (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 60). Schmelzp.: 82—83° (Wallach, *A.* **278**, 314). Ungemein löslich in Alkohol.

***Aethylenoxamid** $C_4H_6O_2N_2 = \begin{matrix} CO.NH.CH_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CO.NH.CH_2 \end{matrix}$ (*S. 1366*). Wird von Zinkstaub und Natronlauge oder von Na in amylalkoholischer Lösung zu Piperazin reducirt (S. 628) (Chem. Fabrik auf Actien [Schering], D.R.P. 66 461, *Frdl.* **III**, 951).

Oxalylguanidin $C_3H_3O_2N_3 + H_2O = \begin{matrix} CO.NH \\ \vdots \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>C:NH + H_2O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 Mol.-Gew. Guanidin (S. 637) in 1 Mol.-Gew. Diäthyloxalat (Traube, *B.* **26**, 2552). Man erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade, löst das Product in Wasser und fällt mit Essigsäure. — Das Natriumsalz entsteht bei eintägigem Stehen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Guanidin-Rhodanid, Natriumäthylat und Diäthyloxalat (Michael, *J. pr.* [2] **49**, 31). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 266—268° (im zugeschmolzenen Röhrchen unter partieller Zersetzung). Sublimirt im Vacuum in Oktaëdern. Schwer löslich, unter partieller Zersetzung in Oxalsäure und Guanidin, in siedendem Wasser, löslich in verdünnter Salzsäure und in Natronlauge, fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

Oxaminsäurediacetylamidin $C_6H_9O_3N_3 = NH_2.CO.C(NH.CO.CH_3)(:N.CO.CH_3)$ (?). *B.* Aus Halborthooxalester und Acetamid (S. 698) bei 180°. — Sehr hygroskopische, weisse Nadeln aus Alkohol-Aether (Anschütz, Stiepel, *A.* **306**, 17).

***Oxalylharnstoff, Parabansäure** $C_3H_2O_3N_2 = \begin{matrix} CO.NH \\ \vdots \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>CO$ (*S. 1366*). *B.* 5 Thle. siedendes Diphenylcarbonat (Hptw. Bd. II, S. 663) werden mit 1 Thl. gepulvertem Oxamid ½ Stunde lang auf 240° erhitzt (Ausbeute: 5% des Oxamids) (Cazeneuve, *C. r.* **129**, 834). — Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 710. — $C_3O_3N_2Ag_2$. Weisser Niederschlag. Wird bei Zusatz von NH_3 gelatinös (C.).

***Methylparabansäure** $C_4H_4O_3N_2 = \begin{matrix} CO.N(CH_3) \\ \vdots \\ CO \text{——} NH \end{matrix}\!\!>CO$ (*S. 1367*). Elektrische Leitfähigkeit: Tr., *Ph. Ch.* **16**, 714.

Die Angabe (S. 1367, Z. 13—12 v. u.) „Entsteht neben NH_3 . . . . mit Chromsäuregemisch (E. Fischer, A. 215, 297") ist hier zu streichen.

Methylparabansaurer Methylharnstoff $C_6H_{10}O_4N_4 = C_2H_6ON_2.C_4H_4O_3N_2$. *B.* Beim Eintragen von Theobromursäure (Spl. zu Bd. III, S. 956) in Wasser von 70—80° und Erwärmen bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (E. Fischer, Frank, *B.* **30**, 2609). Aus Methylharnstoff (S. 728) und Methylparabansäure in kalter wässeriger Lösung (F., F.). Beim 24-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Aethyloxalat auf 100° (F., F.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 127—128° (corr.). Zersetzt sich gegen 195°. Löslich im gleichen Gewicht warmen Wassers oder in 6 Thln. siedendem Alkohol, schwerer löslich in Aceton und Aether. Reagirt stark sauer. Giebt beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit $Ba(OH_2)$ Baryumoxalat und Methylharnstoff, mit Phenylhydrazin Oxalylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 701), mit Salzsäure Methylharnstoff und Methylparabansäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in seine, auf 0° gehaltene wässerige Lösung scheidet sich Nitrosomethylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1297) ab.

***Dimethylparabansäure, Cholestrophan** $C_5H_6O_3N_2 = \begin{matrix} CO.N(CH_3) \\ \vdots \\ CO.N(CH_3) \end{matrix}\!\!>CO$ (*S. 1367*). *B.* Entsteht neben NH_3 beim Kochen von Kaffolin (Hptw. Bd. III, S. 963) mit Chromsäuregemisch (E. Fischer, *A.* **215**, 297). — Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 715.

Aethylparabansäure $C_5H_6O_3N_2 = CO<\begin{matrix}NH——CO\\N(C_2H_5).CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Aethylthioparabansäure (S. 762) mit alkoholischer $AgNO_3$-Lösung (ANDREASCH, *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 805). — Harnstoffähnliche Nadeln. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylparabansäure $C_7H_{10}O_3N_2 = CO<\begin{matrix}N(C_2H_5).CO\\N(C_2H_5).CO\end{matrix}$. *B.* Aus Diäthylthioparabansäure (S. 762) und alkoholischer $AgNO_3$-Lösung (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 805). — Nadeln. Schmelzp.: 49—50°. Sehr leicht löslich in Aceton.

Methyläthylparabansäure $C_6H_8O_3N_2 = CO<\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(C_2H_5).CO\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Aethyltheobromin (Hptw. Bd. III, S. 955) mit Chromsäuregemisch (VAN DER SLOOTEN, *C.* **1897** I, 284). Aus Methyläthylthioparabansäure (S. 762) und alkoholischer $AgNO_3$-Lösung (ANDREASCH, *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 805). — Schmelzp.: 43—44°.

Allylparabansäure $C_6H_6O_3N_2 = CO<\begin{matrix}N(C_3H_5)-CO\\NH \quad CO\end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von $AgNO_3$ auf Allylthioparabansäure (S. 762) (MALY, *Z.* **1869**, 262). Durch Einwirkung von Allyljodid auf parabansaures Silber (RUNDQUIST, *Ar.* **236**, 450). — Durchsichtige Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 140° (R.). — $Ag.C_6H_5O_3N_2$. Nadelförmige Krystalle. Schmelzp.: gegen 188°.

Methylallylparabansäure $C_7H_8O_3N_2 = CO<\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(C_3H_5).CO\end{matrix}$. *B.* Beim Entschwefeln von Methylallylthioparabansäure (S. 762) mittels alkoholischer $AgNO_3$-Lösung (ANDREASCH, *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 806). — Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Aethylallylparabansäure $C_8H_{10}O_3N_2 = CO<\begin{matrix}N(C_2H_5).CO\\N(C_3H_5).CO\end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1898** II, 806).

***Oxalursäure** $C_3H_4O_4N_2 = NH_2.CO.NH.CO.CO_2H$ (*S. 1368*). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 713. — ***Kaliumsalz.** Der Krystallwassergehalt ist wechselnd (BEHREND, DIETRICH, *A.* **309**, 276). — $Ca.C_3H_2O_4N_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, aus oxalursaurem Kalium, 1 Mol.-Gew. $CaCl_2$ und 1 Mol.-Gew. KOH (MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 574).

Methyloxalursäure $C_4H_6O_4N_2 = H_2N.CO.N(CH_3).CO.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation sowohl von α- als auch β-Dimethyluracil mittels neutraler Permanganatlösung (BEHREND, DIETRICH, *A.* **309**, 271). — Prismen. Schmelzp.: zwischen 180—190° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser. Zerfällt sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung (besonders mit Barytwasser) in Oxalsäure und Methylharnstoff (S. 728).

Formyloxalursäure $C_4H_4O_5N_2 + 3H_2O = CHO.NH.CO.NH.CO.CO_2H + 3H_2O$ (bei 100°). *B.* Aus Oxalsäure und Formylharnstoff (S. 731), wie Formylmalonursäure (S. 765) (GORSKI, *B.* **29**, 2048). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 175° unter Aufschäumen, dabei in CO und Cyanursäure (S. 719) zerfallend. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol. — $Ba.C_4H_2O_5N_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Ag.C_4H_3O_5N_2$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei längerem Erhitzen auf 60—65°.

S. 1369, Z. 16 v. o. statt: „$NH_2.C_2O_2.NH.CO.NH_2.CO.NH_2$“ lies: „$NH_2.CO.NH.C_2O_2.NH.CO.NH_2$ (vgl. Ponomarew, B. 18, 982).“

Oxalyldiurethan $C_8H_{12}O_6N_2 = \begin{matrix}CO.NH.CO_2.C_2H_5\\CO.NH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Urethan (S. 710) in 1 Mol.-Gew. Oxaläther (S. 279) mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (HANTZSCH, *B.* **27**, 1250). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Oxamidoessigsäure, Amidoxalylglykokoll $C_4H_6O_4N_2 = NH_2.CO.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Oxamäthan (S. 758) und aminoessigsaurem Kalium (S. 655) in wässeriger Lösung (KERP, UNGER, *B.* **30**, 581). — Farblose Nadeln. Bräunt sich bei 214°. Schmilzt unter Zersetzung bei 224—228°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sonst nahezu unlöslich. Wird schon in der Kälte von $Ba(OH)_2$ in Oxaminessigsäure (S. 759) übergeführt. — $K.C_4H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Spiesse. — $Ag.C_4H_5O_4N_2$. Weisser, lichtbeständiger Niederschlag.

Oxalyldiglykokoll, Oxamiddiessigsäure $C_6H_8O_6N_2 = CO_2H.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. Glykokoll (S. 655), gelöst in Kalilauge (1,6 g KOH + 18 ccm Wasser) mit 1 Mol.-Gew. Oxalester (S. 279) unter Kühlung und säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an (KERP, UNGER, *B.* **30**, 579). — Nadeln. Schmelzp.: 250° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. — $C_6H_6O_6N_2.Ag_2$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{12}O_6N_2 = C_6H_6N_2O_6(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (K., U., *B.* **30**, 581). — Dünne, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 138—140°.

Aethylester $C_8H_{12}O_6N_2 = C_6H_7N_2O_6(C_2H_5)$. *B.* Aus 0,9 g Glykokoll, gelöst in 0,5 g KOH und 2—3 ccm Wasser, mit 2,4 g Oxaminessigsäurediäthylester (S. 759) (K., U., *B.* **30**, 583). Man fällt die filtrirte Lösung durch verdünnte Salzsäure. — Schmelzp.: 164—165°.

***Rubeanwasserstoff, Dithiooxamid** $C_2H_4N_2S_2 = NH_2.CS.CS.NH_2$ (*S. 1369*). Condensation mit Aldehyden und secundären Aminen: WALLACH, *C.* **1899** II, 1024.

S. 1370, Z. 10 v. o. statt: „262, 304" lies: „262, 364".

Thioparabansäure $C_3H_2O_2N_2S = CS<\begin{matrix}NH.CO\\ \vdots\\ NH.CO\end{matrix}$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 50° einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff (S. 737), Natriummethylat und Oxalsäurediäthylester (S. 279) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 35). — Platten (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 715. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylthioparabansäure $C_5H_6O_2N_2S = CS<\begin{matrix}NH——CO\\ \vdots\\ N(C_2H_5).CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der Cyanadditionsproducte des Aethylthioharnstoffs (S. 738) mit Salzsäure (ANDREASCH, *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 805). — Strahlig angeordnete, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Diäthylthioparabansäure $C_7H_{10}O_2N_2S = CS<\begin{matrix}N(C_2H_5).CO\\ \vdots\\ N(C_2H_5).CO\end{matrix}$. *B.* Analog der Monoäthylverbindung (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 805). — Flache, gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Methyläthylthioparabansäure $C_6H_8O_2N_2S = CS<\begin{matrix}N(CH_3).CO\\ \vdots\\ N(C_2H_5).CO\end{matrix}$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 62° (A.).

***Allylthioparabansäure** $C_6H_6O_2N_2S = CS<\begin{matrix}N(C_3H_5).CO\\ \vdots\\ NH——CO\end{matrix}$ (*S. 1370*). Die wässerige Lösung giebt mit $AgNO_3$ zunächst einen eigelben, dann missfarbig werdenden Niederschlag (RUNDQUIST, *Ar.* **236**, 449).

Methylallylthioparabansäure $C_7H_8O_2N_2S = CS<\begin{matrix}N(CH_3).CO\\ \vdots\\ N(C_3H_5).CO\end{matrix}$. Sehr feine, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 56°. Leicht löslich in Alkohol (ANDREASCH, *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 805).

Aethylallylthioparabansäure $C_8H_{10}O_2N_2S = CS<\begin{matrix}N(C_2H_5).CO\\ \vdots\\ N(C_3H_5).CO\end{matrix}$. Goldgelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 54° (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 806).

S. 1371, Z. 7 v. o. statt: „Oxaldimethylhydrazin" lies: „Oxalyldimethylhydrazin".
*S. 1371, Z. 13 v. o. statt: „A. **153**" lies: „A. **253**".*

Oxalmonohydroxamsäure, Hydroxyloxaminsäure $C_2H_3O_4N = CO_2H.C(:N.OH).OH$(?). *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali, filtrirt vom ausgeschiedenen KCl und fügt 1 Mol.-Gew. Oxaläther (S. 279) zu (LOSSEN, *B.* **27**, 1108). Der Aethylester entsteht beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. einer 13%igen NH_3O-Lösung in 1 Mol.-Gew. Oxaläther, vermischt mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol (L.). — $Na.C_2H_2O_4N$. Explodirt heftig beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, unter Bildung von Oxalsäure. — $K.C_2H_2O_4.N$ — $K_2.C_2HO_4N + \frac{1}{2}H_2O$. Zerfliesslich. — $Pb.C_2HO_4N$. Niederschlag.

Methylester $C_3H_5O_4N = C_2H_2NO_4.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalsäuredimethylester (S. 279) in absolutem Methylalkohol mit einer 13%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. NH_3O (LOSSEN). — Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NH_4.C_3H_4O_4N$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Na.C_3H_4O_4N + C_3H_5NO_4$. Verpufft beim Erhitzen.

***Oxaldihydroxamsäure** $C_2H_4O_4N_2 = C_2O_2(NH.OH)_2$ (*S. 1371, Z. 15 v. o.*). *B.* Beim Uebergiessen von Oxaläther mit einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von NH_3O.

HCl (HANTZSCH, URBAHN, *B.* **27**, 801). Man leitet Ammoniak in die Lösung und erwärmt das gefällte Salz mit Essigsäure. — *Darst.* Man versetzt eine $4^0/_0$ige Lösung von 3 Mol.-Gew. NH_3O in Holzgeist allmählich mit 1 Mol.-Gew. Oxaläther (LOSSEN, *B.* **27**, 1108). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Verpufft bei 165°. Das Silbersalz liefert mit CH_3J die Verbindung $C_2N_2O_4(CH_3)_4$ (s. u.). — $NH_4.C_2H_3O_4N_2$. Krystalle.

Diäthyläther $C_6H_{12}O_4N_2 = C_2O_2(NH.OC_2H_5)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Oxaläther mit 2 Mol.-Gew. Aethoxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139) (L., *B.* **27**, 1111). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 153°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und Benzol, unlöslich in CS_2. — $Na_2.C_6H_{10}O_4N_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_6H_{10}O_4N_2$. — $Cu.C_6H_{10}O_4N_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_{10}O_4N_2$.

Tetracetylderivat der Oxalodihydroxamsäure $C_{10}H_{12}O_8N_2 = C_2O_4N_2(C_2H_3O)_4$. *B.* Beim Kochen von Oxaldihydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, URBAHN, *B.* **28**, 755). — Glänzende Würfel (aus Essigsäure). Schmelzp.: 141°. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Oxalsäure, Essigsäure und NH_3O.

Oxaldimethyldihydroxamsäurediäthyläther $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2O_2[N(CH_3)(OC_2H_5)]_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Diäthyläthers der Oxaldihydroxamsäure, vertheilt in Aether, und CH_3J (LOSSEN). — Allmählich erstarrendes Oel. Mischbar mit Alkohol und Aether.

Verbindung $C_6H_{12}O_4N_2 = C_2O_4N_2(CH_3)_4$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. oxaldihydroxamsauren Silber, vertheilt in Aether, und 4 Mol.-Gew. CH_3J (L., *B.* **27**, 1113). — Oel, das beim Stehen zum Theil erstarrt.

Verbindung $C_{10}H_{20}O_4N_2 = C_2O_4N_2(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. oxaldihydroxamsauren Silber, vertheilt in Aether, und 4 Mol.-Gew. C_2H_5J (L., *B.* **27**, 1113). — Oel.

Isomere Oxaldihydroxamsäure $C_2H_4O_4N_2$. *B.* Das Baryumsalz einer isomeren Oxaldihydroxamsäure entsteht nach LOSSEN (*B.* **27**, 1105) beim Schütteln einer Lösung von 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ in 1 Mol.-Gew. gesättigtem Barytwasser mit 1 Mol.-Gew. Oxaläther. Beim Zersetzen der Salze mit Mineralsäuren entsteht Oxalsäure. — $Ca.C_2H_2O_4N_2 + 4H_2O$ (über H_2SO_4). Niederschlag. Explodirt bei 50°. — $Ba(C_2H_3O_4N_2)_2$ (bei 50°). Sehr explosiv. — $Cu.C_2H_2O_4N_2 + H_2O$ (über H_2SO_4). Hellgrüner Niederschlag. Explodirt bei 50°. — $Ag_2.C_2H_2O_4N_2$. Niederschlag. Explodirt bei 50°.

2. *Amide der Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ (*S. 1371—1376*).

Malonamidsäureäthylester $C_5H_9O_3N = NH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Iminomalonsäurediäthylester (PINNER, *B.* **28**, 479). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 50°. Aeusserst leicht löslich in Alkohol u. s. w.

***Malonamid, Propandiamid** $C_3H_6O_2N_2 = CH_2(CO.NH_2)_2$ (*S. 1371*). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 358,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Mit Furfurol und Natriumäthylat entsteht Furalmalonamid (Hptw. Bd. III, S. 718). Beim Erwärmen des aus Malonamid und Brom erhaltenen Productes mit Kalilauge entsteht Hydantoïnsäure (S. 734). Malonamid giebt mit Kupfersalz und Kali intensive Rothfärbung (SCHIFF, *A.* **299**, 252).

Iminomalonamid, Malonamidamidin $C_3H_7ON_3 = NH_2.CO.CH_2.C(:NH).NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen von salzsaurem Iminomalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak (PINNER, *B.* **28**, 479). — $C_3H_7ON_3.HCl$. Glänzende Prismen. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Mit Anilin + Alkohol entsteht diphenylacetamidincarbonsaures Anilin (Spl. zu Bd. III, S. 347).

***ab-Dimethylmalonamid** $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_2(CO.NH.CH_3)_2$ (*S. 1371*). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 686,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

***ab-Diäthylmalonamid** $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_2(CO.NH.C_2H_5)_2$ (*S. 1371*). *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 2 g Aethoxycumalindicarbonsäureester (S. 445) mit 30 ccm benzolischer Aethylaminlösung von $10^0/_0$ (HAUSSMANN, *A.* **285**, 97). — Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 995,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

***Aethylenmalonamid** $C_5H_8O_2N_2 = CH_2<\begin{matrix}CO.NH.CH_2\\ \vdots\\ CO.NH.CH_2\end{matrix}$ (*S. 1371*). *B.* Entsteht neben Aethylendiaminodiäthylentetracarbonsäuretetraäthylester aus Dicarboxylglutaconsäureester (S. 444) und Aethylendiaminlösung (RUHEMANN, SEDZWICK, *B.* **28**, 824). — Pulver. Schmelzp.: ca. 280° (unter Zersetzung).

***Dichlormalonamid** $C_3H_4O_2N_2Cl_2 = CCl_2(CO.NH_2)_2$ (*S. 1371*). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetrachloracetondicarbonsäurediäthylester (S. 375) (DOOTSON, *Soc.* **75**, 171). — Schmelzp.: 204—205° (uncorr.). Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

***Dibrommalonamid** $C_3H_4O_2N_2Br_2 = CBr_2(CO.NH_2)_2$ (*S. 1372*). Hydrazinhydrat erzeugt Mesoxalamidhydrazon (Spl. zu Hptw. Bd. I, S. 1398). Analog wirkt Phenylhydrazin (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1002).

ab-Dimethyl-Isonitrosomalonamid $C_5H_9O_3N_3 = CH_3.NH.CO.C(:N.OH).CO.NH.CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Thl. Dimethylviolursäure (S. 766), gelöst in siedendem Wasser, mit 3 Thln. krystallisirtem Barythydrat (ANDREASCH, *M.* **16**, 775). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 228°. Liefert beim Erwärmen mit starker Salpetersäure Dimethylnitromalonamid (s. u.).

Nitromalonamid $C_3H_5O_4N_3 = CH(NO_2)(CO.NH_2)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Malonsäureamid in 8 Thle. rauchender Salpetersäure (bei 0°) (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1005). — Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 172°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Beim Kochen mit Kalilauge wird CO_2 abgespalten. Beim Erhitzen mit Anilin wird ab-Diphenylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 378) gebildet. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit CH_3J und Holzgeist wird Nitromalonamid regenerirt. Durch Behandeln mit Natriumamalgam bei 0° und später bei 100° entsteht Aminomalonsäure (S. 667). — $K.C_3H_4O_4N_3$ (bei 100°). Nadeln. — $Pb(C_3H_4O_4N_3)_2$. Gelbe Krystalle. — $Ag.C_3H_4O_4N_3$. Gelbe Krystalle.

ab-Dimethyl-Nitromalonamid $C_5H_9O_4N_3 = CH_3.NH.CO.CH(NO_2).CO.NH.CH_3$ (bei 100°). *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dimethyldilitursäure (S. 766) mit 2 Thln. KOH, beides gelöst in wenig Wasser (ANDREASCH, *M.* **16**, 777). Man lässt einige Tage stehen. Beim Erwärmen von Dimethylisonitrosomalonamid (s. o.) mit conc. Salpetersäure (A.). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit wässeriger conc. Salzsäure auf 110° in CO_2, Ameisensäure, Methylamin und NH_3O. — $K.C_5H_8O_4N_3$ (bei 100°). Mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_5H_8O_4N_3)_2 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.(C_5H_8O_4N_3)_2$. Krystallinischer, himmelblauer Niederschlag.

ab-Dimethyl-Chlornitromalonamid $C_5H_8O_4N_3Cl = CH_3.NH.CO.CCl(NO_2).CO.NH.CH_3$ (bei 100°). *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung von Dimethylnitromalonamid (ANDREASCH, *M.* **16**, 783). — Lange, glasglänzende Spiesse. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich, besonders in warmem Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in Dimethylnitromalonamid zurückverwandelt.

ab-Dimethyl-Bromnitromalonamid $C_5H_8O_4N_3Br = CH_3.NH.CO.CBr(NO_2).CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Dimethylnitromalonamid, gelöst in warmem Wasser und Bromwasser (A.). — Tafeln. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Guanidinderivate der Malonsäure.

Malonylguanidin $C_4H_5O_2N_3 + H_2O = CH_2{<}{CO.NH \atop CO.NH}{>}C:NH + H_2O$. *B.* Aus Guanidin (S. 637) und Malonsäurediäthylester (S. 280) (W. TRAUBE, *B.* **26**, 2553). — Scheidet sich beim Versetzen der Lösung in Ammoniak mit Essigsäure in Nadeln ab. Schmelzp.: 310°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkalien, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_4O_2N_3)_2 + 8H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Guanidinsalz $CH_5N_3.C_4H_5O_2N_3$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Guanidin und Natriumäthylat mit Malonsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 36). — Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Dibrommalonylguanidin $C_4H_3O_2N_3Br_2 = CBr_2{<}{CO.NH \atop CO.NH}{>}C:NH$. *B.* Aus Malonylguanidin, vertheilt in Wasser, und Brom (TRAUBE, *B.* **26**, 2554). — Nädelchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Isonitrosomalonylguanidin $C_4H_4O_3N_4 = C(:N.OH){<}{CO.NH \atop CO.NH}{>}C:NH$. *B.* Das Ammonsalz entsteht bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Malonylguanidin und 1 Mol.-Gew. KNO_2 in Ammoniak mit verdünnter Salzsäure (TR., *B.* **26**, 2555). Wird aus den Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als graugrüner, schleimiger Niederschlag erhalten. Unlöslich in Wasser. Wird von H_2S zu Aminomalonylguanidin (s. u.) reducirt. — $NH_4.C_4H_3O_3N_4 + H_2O$. Veilchenblaue Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen, hellrothen Nädelchen bestehend.

Nitromalonylguanidin $C_4H_4O_4N_4 = CH(NO_2){<}{CO.NH \atop CO.NH}{>}C:NH$. *B.* Beim Eintragen von Malonylguanidin in rauchende Salpetersäure (TR.). — Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge mit intensiv gelber Farbe. — $NH_4.C_4H_3O_4N_4 + H_2O$. Schwefelgelbe Prismen.

Aminomalonylguanidin $C_4H_6O_2N_4 = NH_2.CH{<}{CO.NH \atop CO.NH}{>}C:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von H_2S in eine salzsaure Lösung von Isonitrosomalonyl-

guanidin (Tr., *B.* **26**, 2556). Man trägt das Ammonsalz des Isonitrosomalonylguanidins in eine siedende Lösung von $NH_4.HSO_3$ ein und kocht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit verdünnter Salzsäure (Tr.) — Niederschlag. Unbeständig. Liefert beim Kochen mit KCNO Iminopseudoharnsäure (S. 752). Wird von HNO_3, Cl u. s. w. zu Oxalylguanidin (S. 760) oxydirt. — $C_4H_6O_2N_4.HCl + H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_4H_6O_2N_4)_2.H_2SO_4$. Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

*Harnstoffderivate der Malonsäure (*S. 1372–1376*).

Formylmalonursäure $C_5H_6O_5N_2 = CHO.NH.CO.NH.CO.CH_2.CO_2H$ (bei 100°). *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von Formylharnstoff (S. 731) mit Malonsäure (S. 280) und Eisessig (Gorski, *B.* **29**, 2046). — Silberglänzende Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 189—190° (unter Aufschäumen). Schwer löslich in siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol. Spaltet beim Kochen mit Kalilauge Ameisensäure ab. — $Ba(C_5H_5O_5N_2)_2$. Niederschlag. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

***Malonylharnstoff**, **Barbitursäure** $C_4H_4O_3N_2 + 2H_2O = CO{<}{NH.CO \atop NH.CO}{>}CH_2 + 2H_2O$ (*S. 1372*). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und der Natriumsalze: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 716. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid in saurer Lösung entsteht Alloxanphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 721) (Kühling, *B.* **31**, 1972).

***Dichlorbarbitursäure** $C_4H_2O_3N_2Cl_2$ (*S. 1373*). Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 719.

***Dibrombarbitursäure** $C_4H_2O_3N_2Br_2 = CO.N_2H_2.C_3Br_2O_2$ (*S. 1373*). Elektrische Leitfähigkeit: Tr., *Ph. Ch.* **16**, 719.

S. 1373, Z. 27 v. o. statt: „A. ***263****, 63" lies: „A.* ***236****, 63".*

***Nitrobarbitursäure, Dilitursäure** $C_4H_3O_5N_3 + 3H_2O = CO.N_2H_2.C_3H(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (*S. 1373*). Die Constitution der Nitrobarbitursäure entspricht wohl der Isonitroform (vgl. S. 59). Die wässerige, schwach gefärbte Lösung ändert ihre Farbe beim Zusatz von 1 Aequivalent Alkali kaum, wird aber durch Zusatz eines zweiten Aequivalentes Alkali intensiv gelb. Elektrische Leitfähigkeit: Tr., *Ph. Ch.* **16**, 718; Holleman, *R.* **16**, 162. — $Na.C_4H_2O_5N_3 + 2H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit: Tr. — *Das Barymsalz wird durch H_2SO_4 zersetzt* (H.)

***Isonitrosobarbitursäure, Violursäure** bezw. **Pseudoviolursäure** $C_4H_3O_4N_3 = CO{<}{NH.CO \atop NH.CO}{>}C{:}NOH$ (*S. 1374*). *Darst.* Man erwärmt 20 g Alloxan (Hptw. Bd. I, S. 1398) und 10 g salzsaures Hydroxylamin in 150 g Wasser 1 Stunde lang auf dem Wasserbade (Guinchard, *B.* **32**, 1740). — Leitfähigkeit: Gu. Die in festem Zustand farblose Säure löst sich in Wasser mit violetter Farbe auf, deren Intensität durch Erwärmen wächst, durch Abkühlen sinkt (Uebergang in die Ionen der anders constituirten, wahren Violursäure, von der sich auch die Salze ableiten).

Methyläther $C_5H_5O_4N_3 = OC{<}{NH.CO \atop NH.CO}{>}C{:}N.OCH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Violursäure und Jodmethyl in ätherischer Lösung (G., *B.* **32**, 1740). — Farblose Blättchen aus Ligroïn. Zersetzt sich bei 270°. Löslich in allen Lösungsmitteln.

***Aminobarbitursäure, Uramil, Murexan** $C_4H_5O_3N_3 = CO{<}{NH.CO \atop NH.CO}{>}CH.NH_2$ (*S. 1374–1375*). *B.* Entsteht neben Bromuraminobarbitursäure bei allmählichem Eintröpfeln unter Kühlung von 20 g Brom in, in 30 ccm Wasser vertheiltes, Sulfhydrylaminouracil (S. 768) (Weidel, Niemitowicz, *M.* **16**, 728). Durch Reduction von Alloxanphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 721) mit einem grossen Ueberschuss von Sn + conc. Salzsäure (Kühling, *B.* **31**, 1973).

Pseudoharnsäure $CO{<}{NH.CO \atop NH.CO}{>}CH.NH.CO.NH_2$ *und Derivate s. Hptw. Bd. I, S. 1338 u. Spl. dazu.*

***Bromaminobarbitursäure** $C_4H_4O_3N_3Br$ (*S. 1375*). *B.* Entsteht neben Uramil (s. o.) aus Sulfhydrylaminouracil, suspendirt in Wasser, und Brom unter Kühlung (Weidel, Niemitowicz, *M.* **16**, 729).

7-Methyluramil $C_5H_7O_3N_3 = CO{<}{NH.CO \atop NH.CO}{>}CH.NH.CH_3$. *B.* Neben Uramil, beim Erwärmen von Alloxan (Hptw. Bd. I, S. 1398) mit wässeriger Methylaminsulfitlösung (S. 596) auf 70—75° und Zersetzung des so erhaltenen methylthionursauren Methylamins durch Salzsäure (E. Fischer, *B.* **30**, 561). — Addirt KCNO unter Uebergang in 7-Methylpseudoharnsäure (S. 752).

1-Methyluramil $C_5H_7O_3N_3 = CO<{N(CH_3).CO \atop NH \quad CO}>CH.NH_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf 80° von 4 Thln. Methylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) mit 12 Thln. conc. Ammonsulfitlösung (dargestellt aus Ammoniak von 19%). Man erhitzt den abfiltrirten Niederschlag 5 Minuten lang auf 100° mit 3 Thln. rauchender Salzsäure, vertreibt die Salzsäure bei 60° im Vacuum und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser (E. FISCHER, *B.* **30**, 3091). — Blättchen (aus Wasser).

* **ab-Dimethylbarbitursäure** $C_6H_8O_3N_2 = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>CH_2$ (*S. 1375*). *B.* Beim Erhitzen von Dichlordimethylbarbitursäure (s. u.) mit starker Jodwasserstoffsäure und etwas Jodphosphonium (TECHOW, *B.* **27**, 3084). Man verjagt die Jodwasserstoffsäure und erhitzt den Rückstand auf 160°. Mit $NaNO_2$ entsteht Dimethylviolursäure (s. u.). — $K.C_6H_7O_3N_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dichlordimethylbarbitursäure $C_6H_6O_3N_2Cl_2 = CO[N(CH_3).CO]_2.CCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Amalinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1402) mit 2 Thln. PCl_5 auf 180° (TECHOW, *B.* **27**, 3083). — Nadeln oder grosse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher mit Alkalien oder Ag_2O, in Salzsäure und Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400). Liefert mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium Dimethylbarbitursäure.

Dimethyldilitursäure, Dimethylnitrobarbitursäure $C_6H_7O_5N_3 = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>CH.NO_2$. *B.* Durch Oxydation von Dimethylviolursäure (s. u.) mit starker Salpetersäure (TECHOW, *B.* **27**, 3085; ANDREASCH, *M.* **16**, 26). — Mikroskopische Krystalle (aus Aceton). Löslich in 5,98 Thln. Wasser von 14°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmilzt nach doppelter Fällung mit Salzsäure bei 152° und verwandelt sich dabei in Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) (HOLLEMAN, *R.* **16**, 162). Zeigt in wässeriger Lösung gelbe Farbe und grosse elektrische Leitfähigkeit; entspricht daher wohl der Isonitro-Form (vgl. S 59). Wird von Jodwasserstoffsäure zu Dimethyluramil (s. u.) reducirt, durch überschüssige Alkalien bald zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Methylamin und Dimethylnitromalonamid (S. 764). Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr entstand einmal eine Verbindung vom Schmelzp.: 148—149°. — $NH_4.C_6H_6O_5N_3$. Lange, dünne, seideglänzende Nadeln. — $Na.C_6H_6O_5N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (ANDREASCH). Krystallisirt mit $4H_2O$ in feinen, gelben, in warmem Wasser leicht löslichen Prismen (TECHOW). — $K.C_6H_6O_5N_3$. Grünlichgelbe Nädelchen. — $Mg(C_6H_6O_5N_3)_2 + 4H_2O$. Gelblichgrüne Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_6O_5N_3)_2$. Flache Prismen. — $Sr(C_6H_6O_5N_3)_2$. Kornblumenblaue Krystalle. — $Ba(C_6H_6O_5N_3)_2 + 2H_2O$. Rosenfarbige Nadeln. — $OH.Pb.C_6H_6O_5N_3$. Atlasglänzende, hellgelbe Blättchen. — $Ag.C_6H_6O_5N_3$. Grauviolette, glasglänzende Prismen.

Dimethylchlordilitursäure $C_6H_6O_5N_3Cl = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>CCl(NO_2)$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Dimethyldilitursäure in Wasser (ANDREASCH, *M.* **16**, 785). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei 150°, ohne bis 240° zu schmelzen. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Dimethylbromdilitursäure $C_6H_6O_5N_3Br = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>NBr(NO_2)$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in die Lösung von Dimethyldilitursäure in warmem Wasser (ANDREASCH, *M.* **16**, 786). — Krystallkörner (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: ca. 152° (theilweise).

Dimethylviolursäure, Dimethylisonitrosomalonylharnstoff $C_6H_7O_4N_3 + H_2O = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>C:N.OH + H_2O$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen, wie auch bei gelindem Erwärmen von Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400), gelöst in Wasser, mit wenig überschüssigem $NH_3O.HCl$ (TECHOW, *B.* **27**, 3084; ANDREASCH, *M.* **16**, 17). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen der conc. Lösung von 2 g $NaNO_2$ in die auf 60° erwärmte Lösung von 2 g Dimethylbarbitursäure (s. o.) in 14 ccm Wasser (E. FISCHER, ACH, *B.* **28**, 3142). — Feine, perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 124° (wasserhaltig); 141° (wasserfrei) (E. F., A.). Zersetzungspunkt: 137° (HOLLEMAN, *R.* **16**, 167 Anm.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in heissem Aceton, sehr wenig in kaltem Alkohol. Wird durch Eisenvitriol intensiv dunkelblau gefärbt. Mit Sn + HCl entsteht Amalinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1402). Salpetersäure erzeugt Dimethyldilitursäure (s. o.). Liefert bei der Reduction mit starker Jodwasserstoffsäure Dimethyluramil (S. 767). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Methylamin und Dimethylisonitrosomalonamid (S. 764), beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxylamin und Dimethylalloxan. — Salze:

Andreasch. — $NH_4.C_6H_6O_4N_3 + H_2O$. Tiefrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.C_6H_6O_4N_3 + 3H_2O$. Pfirsichblüthrothe, kleine Nadeln (E. F., A.). — $K.C_6H_6O_4N_3$. Violette, schimmernde Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit intensiv violetter Farbe, unlöslich in Alkohol. Wird durch Kalilauge zersetzt. — $K.C_6H_6O_4N_3 + C_6H_7O_4N_3$. Dünne, orangegelbe Nadeln. — $Sr(C_6H_6O_4N_3)_2 + 2H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ba(C_6H_6O_4N_3)_2 + 4H_2O$. Granatrothe Täfelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. — $Zn(C_6H_6O_4N_3)_2$. Rothe Täfelchen. — $Pb(C_6H_6O_4N_3)_2$. Hellrothe Warzen; rosenrothe Nadelbüschel. — $Ag.\bar{A}$. Blauvioletter Niederschlag.

1,3-Dimethyluramil $C_6H_9O_3N_3 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).CO}{N(CH_3).CO}>CH.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. dimethylthionursaurem Ammoniak (S. 768), gelöst in 4—5 Thln. rauchender Salzsäure (Techow, *B.* **27**, 3087). Man löst das Product in Wasser und fällt durch Neutralisiren mit $(NH_4)_2CO_3$. — Bei der Reduction von Dimethylviolursäure (oder Dimethyldilitursäure) (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure (T.). — *Darst.* Die durch Oxydation von Caffeïn (Hptw. Bd. III, S. 957) mit $KClO_3$ und HCl erhaltene Dimethylalloxanlösung wird durch vorsichtigen Zusatz von SO_2 von Chlor befreit, mit festem $(NH_4)_2CO_3$ neutralisirt, in überschüssige, conc. Ammonsulfitlösung gegossen, und 1 Stunde lang auf 100° erwärmt (E. Fischer, Ach, *B.* **28**, 2475). Man löst den nach dem Erkalten entstandenen Krystallbrei in wenig Salzsäure (D: 1,19) und neutralisirt die nach einigen Stunden filtrirte Lösung vorsichtig mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösung. — Seideglänzende Flocken. Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in kalten, verdünnten Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Amalinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1402). Färbt sich, feucht, an der Luft rasch roth. Reducirt $AgNO_3$ und Fehling'sche Lösung sofort. Wird durch Alkalien zersetzt. Beim Erwärmen mit überschüssiger KCNO-Lösung entsteht Dimethylpseudoharnsäure (S. 752). — $(C_6H_9O_3N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen.

1,3,7-Trimethyluramil $C_7H_{11}O_3N_3 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).CO}{N(CH_3).CO}>CH.NH.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das aus Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) und Methylaminsulfit (S. 596) erhaltene thionursaure Salz (E. Fischer, *B.* **30**, 565). — Feine, farblose Nadeln aus heissem Wasser. Färbt sich in feuchtem Zustande, in wässeriger Lösung oder beim Erhitzen auf 100° purpurroth. Zersetzt sich vollständig gegen 200°. In Wasser leichter löslich als in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien. Beim Kochen seiner wässerigen oder alkalischen Lösungen wird es zerstört. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es bereits in der Kälte. Beim Erwärmen mit KCNO wird es in 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure (S. 752) übergeführt.

Malonyldiäthylharnstoff, Diäthylbarbitursäure $C_8H_{12}O_3N_2 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5).CO}{N(C_2H_5).CO}>CH_2$. *B.* Beim 2-stdg. Erwärmen von 11,2 g ab-Diäthylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1298) mit 6,2 g Malonsäure (S. 280) und 6 g $POCl_3$ auf dem Wasserbade (Sembritzki, *B.* **30**, 1815). — Rhombische Krystalle (Tietze) aus Benzol + Petroleumäther. Schmelzp.: 52—53°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Methylalkohol, Essigester, Aceton und Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und Petroleumäther. Giebt mit Salpetersäure erwärmt Diäthylalloxan (Spl. zu Bd. I, S. 1400) und eine Verbindung $C_{16}H_{20}O_9N_6$ (s. u.).

Acetylmalonyldiäthylharnstoff $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_8H_{11}N_2O_3(COCH_3)$. *B.* Beim zweistündigen Erhitzen äquimolekularer Mengen von Diäthylharnstoff mit Malonsäure und $POCl_3$ im Rohr auf 100° (Sembritzki). — Schmelzp.: 62,5°. Liefert durch Einwirkung von Bromwasser Dibrommalonyldiäthylharnstoff (s. u.).

Dichlormalonyldiäthylharnstoff $C_8H_{10}O_3N_2Cl_2 = CO[N(C_2H_5).CO]_2CCl_2$. *B.* Aus Malonyldiäthylharnstoff, $KClO_3$ und rauchender Salzsäure (Sembritzki). — Glänzendweisse Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 87,5° (corr.).

Dibrommalonyldiäthylharnstoff $C_8H_{10}O_3N_2Br_2 = CO[N(C_2H_5).CO]_2CBr_2$. *B.* Beim Zufügen von Brom zur Suspension des Malonyldiäthylharnstoffs oder Acetylmalonyldiäthylharnstoffs oder der Diäthylviolursäure (s. u.) (Sembritzki). — Monokline, würfelähnliche oder säulenförmige Krystalle (Tietze, *C.* **1899** II, 1081). Schmelzp.: 86—87° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Petroleumäther, sehr leicht in Aether, schwer in heissem Alkohol; unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure; löslich in verdünnter Natronlauge unter Zersetzung.

Verbindung $C_{16}H_{20}O_9N_6$ (Anhydrid des Mononitromalonyldiäthylharnstoffs oder gemischtes Anhydrid aus Malonyldiäthylharnstoff und Dinitromalonyldiäthylharnstoff [?]). *B.* Bei der Einwirkung von nitrithaltiger Salpetersäure auf Malonyldiäthylharnstoff (s. o.) neben Diäthylalloxan. Durch Einwirkung von

gewöhnlicher Salpetersäure auf Diäthylviolursäure (s. u.) (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1820). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: gegen 180° (corr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe unter schwacher Gasentwickelung.

1,3-Diäthyluramil $C_8H_{13}O_3N_3 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5).CO}{N(C_2H_5).CO}>CH.NH_2$. *B.* Aus Diäthylviolursäure (s. u.) durch Reduction mit HJ + PH_4J oder gelbem Phosphor bei —20° (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1821). — Glänzende Krystallschuppen. Schmelzp.: gegen 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; beim Erhitzen dieser Lösungen zersetzt sich die Substanz partiell. Vereinigt sich mit KCNO zu 1,3-Diäthylpseudoharnsäure (S. 752).

Diäthylviolursäure $C_8H_{11}O_4N_3 + H_2O = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5).CO}{N(C_2H_5).CO}>C:NOH + H_2O$. *B.* Aus Malonyldiäthylharnstoff (s. o.) und Kaliumnitrit (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1816). — Farblose Blättchen oder Prismen aus Wasser. Schmelzp.: ca. 90°, der wasserfreien Substanz ca. 107°. Liefert durch Einwirkung von Bromwasser Dibrommalonyldiäthylharnstoff (s. o.), durch Einwirkung von Salpetersäure eine Verbindung $C_{16}H_{20}O_9N_6$ (s. o.). — Salze: $C_8H_{10}O_4N_3.NH_4$. Blauviolett. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in das saure Salz $C_8H_{10}O_4N_3.NH_4 + C_8H_{11}O_4N_3 + 2H_2O$ über, das gelbe Kryställchen bildet. — $C_8H_{10}O_4N_3.Na + C_8H_{11}O_4N_3 + 3H_2O$. Ziegelrothe Nädelchen, aus Wasser. — $C_8H_{10}O_4N_3.K + C_8H_{11}O_4N_3 + 2H_2O$. Goldgelbe Nädelchen. — Baryumsalz. In Wasser schwer lösliche Nädelchen. — Ferro-Salz. Tiefblau (charakteristisch).

* **Thiobarbitursäure** $C_4H_4O_2N_2S = CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}>CH_2$ (*S. 1375*). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 2-stdg. Erwärmen auf 80° einer alkoholischen Lösung von 4,75 g Thioharnstoff (S. 737) mit einer alkoholischen Lösung von 10 g Natriummalonsäurediäthylester (S. 280) {(MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 456;} **49**, 38). — Schmelzp.: 235° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). — $Na.C_4H_3O_2N_2S + 2H_2O$. Rhombische, flache Platten (aus Wasser). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethylthionursäure $C_6H_9O_6N_3S = CO[N(CH_3).CO]_2.CH.NH.SO_3H$ *B.* Das Ammonsalz entsteht bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° von Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) mit $(NH_4)_2SO_3$ und $NH_4.HCO_3$ (TECHOW, *B.* **27**, 3086). Man lässt 24 Stunden stehen. — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Dimethyluramil (S. 767). — $NH_4.C_6H_8O_6N_3S + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: ca. 180° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem Wasser. Reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. — $Ba.C_6H_7O_6N_3S$. Seideglänzende Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Thiouramil, Sulfhydrylaminouracil $C_4H_5O_2N_3S = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C(SH)}{NH — CO}>C.NH_2$. *B.* Man löst 60 g Harnsäure (S. 747) in 2400 ccm lauwarmem Wasser durch Zusatz von Kalilauge, verdünnt mit 1400 ccm Wasser, versetzt dann mit 1 L. frisch bereiteter $(NH_4)_2S$-Lösung und erhitzt 5—6 Stunden lang auf 155—160° (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 159). Die rasch eingeengte, heisse Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Product mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Zur Reinigung löst man die Säure in warmer Sodalösung und giesst in heisse Salzsäure von 15%. — Das Ammoniumsalz entsteht bei 4-stdg. Erhitzen auf 185° von 2,5 g Harnsäure mit 15 ccm $(NH_4)_2S$ (aus Ammoniak von 29%) (WEIDEL, NIEMITOWICZ, *M.* **16**, 725). Man wäscht das ausgeschiedene Product mit Alkohol, löst sofort in heissem, ammoniakhaltigem Wasser und giesst die Lösung in verdünnte Essigsäure. — Monokline Prismen (aus conc. Salzsäure). Schmilzt nicht bis weit über 300°. Löslich in ca. 500—600 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Sehr leicht löslich in Vitriolöl. Beständig gegen Alkalien. Zerfällt mit conc. Salpetersäure in der Kälte in Schwefelsäure und Alloxan (Hptw. Bd. I, S. 1398). Die kochende, wässerige Lösung färbt einen Fichtenspahn erst orange, dann orangeroth. Mit Bromwasser entstehen Uramil (S. 765), Bromuramil, Isobarbitursäure (Hptw. I, S. 1347), HBr, NH_4Br und H_2SO_4. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° in CO_2, H_2S, NH_3 und Glykokoll (S. 655). Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïds (s. Hptw. Bd. IV, S. 542). Beim Kochen mit KCNO und Wasser entsteht β-Thiopseudoharnsäure (S. 753). — $NH_4.C_4H_4O_2N_3S$ (im Vacuum). Glänzende, goldgelbe Blätter. Recht schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in $(NH_4)_2S$-Lösung. Verliert schon bei 100° Ammoniak. — $Na.C_4H_4O_2N_3S + H_2O$. Gelbliche Nädelchen. — $K.C_4H_4O_2N_3S + H_2O$. Nadeln oder Prismen. Löslich in ca. 3 Thln. siedendem Wasser.

S-Methylthiouramil $C_5H_7O_2N_3S = CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C.S.CH_3}{NH.CO}>C.NH_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem

Schütteln von 20 g Thiouramilkalium, gelöst in 240 ccm Wasser, mit 20 g CH_3J (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 164). — Nadeln und Prismen (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 252—253° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Löslich in ca. 50 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedenden Mineralsäuren und Eisessig, leicht in Alkalien und Ammoniak. Zerfällt bei 4-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° in CO_2, NH_3 und Methanthiol (S. 127). Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Alloxan (S. 786). Beim Erwärmen mit KCNO und Wasser entsteht β-Methylthiopseudoharnsäure (S. 753).

N,N-Dimethylthiouramil $C_6H_9O_2N_3S = CO<\begin{matrix}N(CH_3).C(SH\\N(CH_3)\quad CO\end{matrix}>C.NH_2$. *B.* Man löst 2 g γ-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) durch Zusatz von Ammoniak in 14 g Wasser, versetzt mit 30 ccm frisch bereiteter, conc. Schwefelammonium-Lösung und erhitzt 2 Stunden lang auf 135° bis 140° (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 174). Man kocht das Product mit Wasser aus. — Nadeln (aus Wasser). Prismen oder Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich rasch erhitzt bei 200—230°. Löslich in ca. 70 Thln. heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, leicht in Alkalien. Färbt den Fichtenspahn beim Kochen in neutraler oder saurer Lösung roth. Giebt mit Chlorwasser die Murexidprobe (vgl. S. 747).

Oxalyldithiouramil $C_{10}H_8O_6N_6S_2 = C_4H_4O_2N_3S.C_2O_2.C_4H_4O_2N_3S$. *B.* Beim Erhitzen auf 155° von 1 g β-Thiopseudoharnsäure (S. 753) mit 40 g geschmolzener Oxalsäure (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 172). — Krystallpulver (aus heissem Wasser). Löslich in ca. 400 Thln. heissem Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit starker Kalilauge theilweise in Oxalsäure und Thiouramil.

Malonhydroxamsäure $C_3H_5O_4N = CO_2H.CH_2.C(:N.OH).OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen einer wässerigen Lösung von malondihydroxamsaurem Ammonium (HANTZSCH, SCHATZMANN, URBAHN, *B.* **27**, 804). — $NH_4.C_3H_4O_4N$. Schmelzp.: 181°.

Malondihydroxamsäure $C_3H_6O_4N_2 = CH_2.[C(:N.OH).OH]_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten (unter Kühlung) von Ammoniak in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (S. 280) und einer conc., wässerigen Lösung von 2 Mol.-Gew. NH_3O. HCl (HANTZSCH, SCHATZMANN, URBAHN, *B.* **27**, 803). Man zerlegt das Ammoniumsalz durch Essigsäure. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 154—155° (unter stürmischer Zersetzung). Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Wasser entsteht Malonhydroxamsäure. — $NH_4.C_3H_5O_4N_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. *Amide der Säuren $C_4H_6O_4$ (*S. 1377—1385*).

* **Succinaminsäure, Butanamidsäure** $C_4H_7O_3N = NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1377*). *Darst.* Man erhält das Silbersalz, indem man eine Lösung von Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) in Ammoniak, nachdem man das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben hat, mit Wasser und mit $AgNO_3$ versetzt; das Silbersalz wird mit H_2S zersetzt (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 361 Anm.). — Krystalle. Schmelzp.: 154° (ETAIX, *A. ch.* [7] **9**, 375). — Hydroxylaminsalz $NH_3O.C_4H_7O_3N$. *B.* Aus succinaminsaurem Baryum und schwefelsaurem Hydroxylamin (SSABANEJEW, *Ж.* **31**, 379; *C.* **1899** II, 32).

Methylester $C_5H_9O_3N = NH_2.CO.C_2H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Succinimid (S. 770) mit der achtfachen Menge $CH_3.OH$ im Einschmelzrohr auf 170°. (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1899** I, 251; *R.* **18**, 360). Aus Silbersuccinaminat durch Erhitzen mit CH_3J in Aceton (H., v. D.) — Täfelchen. Schmelzp.: 89—91°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Petroleumäther.

S. 1377, Z. 23 u. 24 v. o. statt: „Boeddinghous, A. 251, 319" lies: „Boeddinghaus, A. 251, 319; 252, 350".

Bernsteinguanidsäure $NH_2.C(:NH).NH.CO.C_2H_4.CO_2H$ *s. S. 772.*

Links-2-Bromsuccinamin(4)-Säure(1) $C_4H_6O_3NBr = NH_2.CO.CH_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 45 g Links-Asparagin (s. u.) in 60 ccm Schwefelsäure (1:4) mit 40 g KBr, gelöst in 50 ccm Wasser und 40 g Brom, und leitet 2 Stunden lang NO ein (WALDEN, *B.* **28**, 2769). — Grosse Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol und Essigäther. Für die Lösung in absolutem Alkohol oder Essigäther ist bei c = 6,66 $[\alpha]_D$: — 67,35°. Liefert mit NOBr inactive und linksdrehende Brombernsteinsäure (S. 286—287). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht fumaraminsaures Ammon (S. 776), bei höherer Temperatur Asparaginimid (S. 771) (PIUTTI, *B.* **29**, 2069).

* **Verbindungen** $C_4H_8O_3N_2 = CO_2H.C_2H_3(NH_2).CO.NH_2$ (*S. 1377—1379*). a) * ***Links-Asparagin, Aminosuccinaminsäure*** $C_4H_8O_3N_2 + H_2O$ (*S. 1377—1378*). Ueber die

pflanzenphysiologische Bedeutung vgl.: Schulze, *H.* **24**, 18. Ueber Bedingungen der Asparaginbildung in Pflanzen: Suzuki, *C.* **1897** I, 933. Ueber die Bildung in Keimpflanzen: Schulze, *Ch. Z.* **21**, 625. Auch abgestorbene Blätter können Asparagin aus Proteïden bilden (Miyachi, *C.* **1897** I, 930). *B.* Entsteht neben d-Asparagin aus Maleïnsäureanhydrid (S. 323) und conc. alkoholischem Ammoniak bei 105—110° (Piutti, *B.* **29**, 2070). — {Grosse, rhombische, linkshemiëdrische} (Rammelsberg u. A., *B.* **29**, 2071) {Krystalle}. Mit Rechts-Asparagin (abgesehen von der Stellung der hemiëdrischen Flächen) krystallographisch identisch (Freundler, *C. r.* **125**, 657). Schmilzt bei 226—227° (im geschlossenen Röhrchen, unter Zersetzung) (Michael, *B.* **28**, 1632). 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5°: 0,62 Thle., bei 31,5°: 0,75 Thle., bei 46°: 1,14 Thle., bei 70°: 2,25 Thle. Säure (Cook, *B.* **30**, 295). Dreht in wässeriger Lösung nach rechts; die Drehung nimmt mit steigender Erwärmung ab, ist bei 75°: 0. Darüber tritt Linksdrehung ein (C., *B.* **30**, 296). Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: Degener, *C.* **1897** II, 936. Asparagin wird von den Hypobromiten des Kaliums oder Baryums in alkalischer Lösung nicht in Diaminopropionsäure verwandelt; ein Theil der Substanz wird nicht angegriffen, ein anderer Theil zu NH_3, CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Werden 3 Mol.-Gew. KOBr verwendet, so entstehen Bromoform, viel CO_2 und wenig Oxalsäure (van Dam, *R.* **16**, 26). Beim Einleiten von NOCl in eine Lösung von Asparagin in conc. Salzsäure entstehen Fumarsäure (S. 321), NH_4Cl und linksdrehende Chlorbernsteinsäure (S. 285) (Tilden, Forster, *Soc.* **67**, 492, 494). Mit NOBr entsteht l-Bromsuccinaminsäure (s. o.). — Pikrat $C_4H_8O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. löst sich bei 14,5° in 81,8 Thln. Wasser und bei 16,5° in 44,48 Thln. Alkohol (von 95%) (Smolka, *M.* **6**, 917).

b) ***Rechts-Asparagin*** (*S. 1379*). *B.* Entsteht neben Links-Asparagin (s. o.) aus Maleïnsäureanhydrid und conc. alkoholischem Ammoniak bei 105—110° (Piutti, *G.* **27** I, 147). — Krystallisirt in glasglänzenden, rhombischen (Scacchi, *B.* **29**, 2071) Krystallen Mit Links-Asparagin — abgesehen von der Stellung der hemiëdrischen Flächen — krystallographisch identisch: Freundler, *C. r.* **125**, 657.

c) ****Inactives α-Asparagin*** $NH_2.CO.CH(NH_2).CH_2.CO_2H + H_2O$ (*S. 1379*). *B.* Bei 6—8-tägigem Behandeln einer verdünnten Lösung von aminofumaraminsaurem Kalium (erhalten durch Erwärmen des entsprechenden Amids [S. 777] mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge auf 60—80°) mit Aluminiumamalgam (Thomas, *Bl.* [3] **17**, 62). — Geschmacklos. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blaue Prismen.

*Dimethylasparagin $C_6H_{12}O_3N_2$ (*S. 1379*). Beim Stehen mit Kali, CH_3J und Holzgeist entsteht Methylfumaraminsäure (S. 777) (Körner, Menozzi, *B.* **27** Ref., 402).

Methylenasparagin $C_5H_8O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.CH(N:CH_2).CO_2H$. *B.* Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Asparagin und Formaldehyd (S. 465) in wässerige Lösung (Schiff, *A.* **310**, 30). — Schuppen oder Krystallwarzen. Bei 14° in 41 Thln. Wasser löslich. $[\alpha]_D$: — 47,39° in wässeriger Lösung (p = 5,2), in alkalischer Lösung höher. — Kupfersalz $(C_5H_7O_3N_2)_2.Cu + 5H_2O$. Dunkelblaue Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Dimethylenasparagin $C_6H_8O_3N_2 + H_2O$. *B.* Durch Zusammenbringen von 10 Thln. Asparagin mit etwa 40 Thln. 25—30%iger Formaldehydlösung (Sch., *A.* **310**, 27). — Weisses, amorphes Pulver. Verliert an der Luft Formaldehyd. — Kupfersalz $(C_6H_7O_3N_2)_2.Cu + 1^1/_2 H_2O$. Feines, blaues Pulver. In Wasser sehr wenig löslich.

Succinursäure $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1382 u. Spl. da zu.*

*Bernsteinsäureïmid, Succinimid, Butanimid $C_4H_5O_2N = \begin{matrix} CH_2.CO \\ \vdots \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>NH$ (*S. 1379 bis 1380*). Zur Constitution vgl. auch: Kieseritzky, *Ph. Ch.* **28**, 408. *B.* Bei der Destillation von 10 g Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) mit 6 g Harnstoff (S. 725) (Dunlap, *Am.* **18**, 336). — Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 438,1 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 265). Beim Behandeln von in $CHCl_3$ vertheiltem Succinimid mit 4 Mol.-Gew. PCl_5 wird Dichlormaleïnimidchlorid (S. 778) gebildet; vgl. Anschütz, Schröter, *A.* **295**, 86. Succinimid giebt beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 150—200° den Succinaminsäuremethylester (S. 769) (Hoogewerff, van Dorp, *C.* **1899** I, 251). Elektrolytische Reduction zu Pyrrolidon (S. 660): Tafel, Stern, *B.* **33**, 2225. Die Silberverbindung giebt mit Jodalkylen O-Aether, bei 100° (infolge Umlagerung) N-Aether (Wheeler, Barnes, *Am.* **23**, 148). — *$Na.C_4H_4O_2N$ (über H_2SO_4). *B.* Aus äquivalenten Mengen Succinimid und Natrium, beide gelöst in absolutem Alkohol + wenig Xylol (Blacher, *B.* **28**, 2353). — *$Hg(C_4H_4O_2N)_2$. Reagirt in wässeriger Lösung schwach basisch. Elektrische Leitfähigkeit: Ley, Kissel, *B.* **32**, 1360.

S. 1380, Z. 9 u. 10 v. o. vertausche die Worte: „als Pulver“ einerseits und „in kleinen Nadeln“ andererseits.

*Succinbromimid $C_4H_4O_2.NBr$ (*S. 1380*). Mit Natriummethylat entstehen Succinimid und die Methylester der Urethylanpropionsäure (S. 715) und der Succinylureïdopropion-

säure (s. u.) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 507; SWARTS, *Am.* **19**, 297). Bei Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht hauptsächlich Succinimid neben wenig Succinylo-β-Ureïdopropionsäurediäthylester (Sw., *Am.* **19**, 307).

Jodderivat des Succinimids $C_{16}H_{20}O_8N_4J_4K = (C_4H_5O_2N)_4.J_3.KJ$. *B.* Durch Erwärmen von in Eisessig gelöstem Succinimid mit Jodjodkaliumlösung (PIUTTI, *G.* **25** II, 524; D.R.P. 74017; *Frdl.* III, 876). — Grosse, rothbraune Tafeln oder monokline (SCACCHI, *G.* **25** II, 524) Prismen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 145°.

S. 1381, Z. 1 v. o. statt: „Boeddinghous, A. 251, 320" lies: „Boeddinghaus, A. 251, 320; 252, 350".

S. 1381, Z. 3 v. o. statt: „Aethylsuccinamid" lies: „Aethylsuccinimid".

Isopropylsuccinimid $C_7H_{11}O_2N = \begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots \\ CH_2.CO\end{matrix}>N.C_3H_7$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen Bernsteinsäure (S. 282) und wasserfreien Isopropylamins (S. 606) zunächst 6 Stunden auf 100° und dann noch 4 Stunden auf 200° (TAFEL, STERN, *B.* **33**, 2232). — Eisblumenähnliche Krtysalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 60°. Kp_{743}: 225°. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Liefert bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung Isopropylpyrrolidon.

*Allylsuccinimid $C_7H_9O_2N = C_4H_4O_2.N.C_3H_5$ (*S. 1381*). Kp_{730}: 244—245° (MOINE, *J.* **1886**, 558). Kp_{14}: 130—131° (KAY, *B.* **26**, 2850).

Methylendisuccinimid $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_2\left(N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_2H_4\right)_2$. *B.* Man trägt einige Tropfen Vitriolöl in eine Lösung von 10 g Aethylencyanid (S. 816) und 12 g Paraformaldehyd (S. 467) in ca. 40 g Eisessig und erwärmt nach einiger Zeit gelinde (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 1). — Monokline Pyramiden (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 270°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Zerfällt beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure in Formaldehyd und Bernsteinsäure.

*Succinimidoessigester, Succcinylglycinester $C_8H_{11}O_4N = C_4H_4O_2.N.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1381*). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Succinimidnatrium mit 1 Mol.-Gew. Chloressigester (S. 168) (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 440). Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glykokollester (S. 655) und 1 Mol.-Gew. Soda (R.). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid (S. 284) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glykokollester und 2 Mol.-Gew. Soda (R.). — Scheidet sich aus Lösungen zuerst ölig aus. Hygroskopische Nädelchen. Kp: gegen 290°. Spielend leicht löslich in Alkohol u. s. w. Schmeckt intensiv bitter. Mit Hydrazinhydrat entsteht eine Verbindung $C_8H_{16}N_6O_4$ (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

*Aminosuccinimid, Asparaginimid, Aspartimid $C_4H_6O_2N_2 = \begin{matrix}NH_2.CH.CO\\ \vdots \\ CH_2.CO\end{matrix}>NH$ (*S. 1381*). *B.* Beim Erhitzen von l-Bromsuccinaminsäure (S. 769) mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 160° (PIUTTI, *B.* **29**, 2069). Beim Erhitzen von Fumaraminsäure (S. 776) mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (P., *G.* **27** I, 145). — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt gegen 275° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

*Succinamid, Butandiamid $C_4H_8O_2N_2$ (*S. 1381*). a) ***s-Succinamid*** $NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH_2$ (*S. 1381*). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 509,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). — KBrO erzeugt ein Dibromderivat, in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht β-Laktylharnstoff (S. 735) und dann β-Aminopropionsäure (S. 659).

Succindibromamid $C_4H_6O_2N_2Br_2 = NH_2.CO.C_2H_4.CO.NBr_2$(?). *B.* Beim Schütteln von 2 g feingepulvertem Succinamid mit einer Lösung von KBrO (2 Mol.-Gew. Br, $2^1/_4$ Mol.-Gew. KOH und Wasser, entsprechend 14% activem Brom) unter Abkühlen (v. DAM, *R.* **15**, 102). Man giesst in überschüssige Essigsäure von 10%. — Beim Behandeln mit Kalilauge entsteht β-Lactylharnstoff (S. 735).

Aethylensuccinamid $C_6H_{10}O_2N_2 = C_4H_4O_2<\begin{matrix}NH.CH_2\\ \vdots \\ NH.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) mit Aethylendiamin (S. 626) und Benzol (ANDERLINI, *G.* **24** I, 404). — Schmelzp.: ca. 160—170°.

*S. 1382, Z. 26 v. o. statt: „Lehrfeld, B. **20**" lies: „Lehrfeld, B. **14**".*

Acetylsuccinimid $C_6H_7O_3N = C_4H_4O_2:N.CO.CH_3$. Krystallinische Masse; Kp_{25}: 167° (TAFEL, STERN, *B.* **33**, 2225 Anm.).

Succinylthiourethan $C_{10}H_{16}O_4N_2S_2 = \begin{matrix}CH_2.CO.NH.CS.OC_2H_5\\ \vdots \\ CH_2.CO.NH.CS.OC_2H_5\end{matrix}$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen

einer Benzollösung von Succinylthiocarbimid (s. u.) mit überschüssigem absolutem Alkohol (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 571). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° bis 167° (unter Zersetzung). Unlöslich in CS_2 und Aether; schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Succinylthiocarbimid $C_6H_4O_2N_2S_2 = \begin{matrix} CH_2.CO.N:CS \\ \vdots \\ CH_2.CO.N:CS \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Succinylchlorid (S. 284) mit Bleirhodanid und Benzol (D., D., *Soc.* **67**, 565). — Nicht flüchtiges Oel. Wurde nicht rein erhalten. Wird von Wasser in Bernsteinsäure und CNSH zerlegt. Verbindet sich mit Weingeist zu Succinylthiourethan (s. o.). Alkoholisches Ammoniak erzeugt Succinamid (s. o.).

* **Succinursäure** $C_5H_8O_4N_2 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1382*). Schmelzp.: 211—211,5° (bei raschem Erhitzen) (DUNLAP, *Am.* **18**, 336). Zerfällt bei der Destillation in Succinimid (S. 770), CO_2 und NH_3.

Formylsuccinursäure $C_6H_8O_5N_2 = CHO.NH.CO.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäure und Formylharnstoff (S. 731), wie Formylmalonursäure (S. 765) (GORSKI, *B.* **29**, 2047). — Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 136—138°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — $Ag.C_6H_7O_5N_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_7H_{10}O_5N_2 = C_6H_7N_2O_5.CH_3$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 63° bis 65° (G.).

Succinylureïdopropionsäure $C_8H_{12}O_6N_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. Dimethylester $C_{10}H_{16}O_6N_2 = C_8H_{10}N_2O_6(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem Urethylanpropionsäure-Methylester (S. 715) bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Succinbromimid (s. o.) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 215, 514). — Schmelzp.: 65,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Wird von Kalkmilch in Bernsteinsäure, $CH_3.OH$ und β-Ureïdopropionsäure (S. 735) gespalten. Conc. Salzsäure bewirkt Zerlegung in $CH_3.OH$, Bernsteinsäure und β-Lactylharnstoff (S. 735).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_8H_{10}N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Succinbromimid (SWARTS, *Am.* **19**, 309). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol.

Bernsteinguanidsäure $C_5H_9O_3N_3 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.NH.C(:NH).NH_2$. *B.* Das Guanidinsalz entsteht bei mehrtägigem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester (S. 283) versetzten alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidin (S. 637) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 39). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 184—185°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Guanidinsalz $CH_5N_3(C_5H_9O_3N_3)_2$ (bei 100°). Prismen. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M.).

Aethylester(?) $C_7H_{13}O_3N_3 = (CO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2.CO.NH.C(:NH).NH_2$ (?). *B.* Bei 4-tägigem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester versetzten alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidinrhodanid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (M., *J. pr.* [2] **49**, 39). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in heissem Wasser.

Succinylhydroxamsäure $C_4H_7O_4N = CO_2H.CH_2.CH_2.C(:N.OH).OH$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) in ein Gemisch aus etwas über 1 Mol.-Gew. NH_3O (gelöst in Alkohol) und 1 Mol.-Gew. $C_2H_5.ONa$ (ERRERA, *G.* **25** II, 26). Man verjagt den meisten Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und fällt durch $^1/_2$ Mol.-Gew. conc. $BaCl_2$-Lösung das Salz $Ba(C_4H_6O_4N)_2$. Dieses wird durch die theoretische Menge Schwefelsäure zerlegt. — Zähflüssig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig. Acetylchlorid erzeugt Acetylsuccinylhydroxylamin (s. u.). — $Ba(C_4H_6O_4N)_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung. — $Ba.C_4H_5O_4N + 4H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Succinylhydroxylamin $C_4H_5O_3N = \begin{matrix} CH_2.CO \\ \vdots \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>N.OH$. *B.* Beim Stehen von Succinylhydroxamsäure (s. o.) über Schwefelsäure (E., *G.* **25** II, 32). Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung dieser Säure und Stehen des Rückstandes über H_2SO_4 erhält man das saure Ammonsalz des Succinylhydroxylamins $NH_4.C_4H_4O_3N + C_4H_5O_3N$ (E.). — Dieses Salz krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen und schmilzt gegen 175° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_6H_7O_4N = C_4H_4O_2:N.O.C_2H_3O$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Succinylhydroxamsäure (s. o.) mit überschüssigem Acetylchlorid (E., *G.* **25** II, 263; vgl. HANTZSCH, URBAHN, *B.* **28**, 754). — Grosse, glänzende, trimetrische (LA VALLE, *G.* **25** II, 30) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 129—130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser rasch in Essigsäure und Succinylhydroxamsäure.

Säure $C_8H_{10}O_6N_2 = CO_2H.(CH_2)_2.CO.N:N.CO(CH_2)_2.CO_2H$? *Darst.* Aus dem sauren Ammonsalz, welches durch Erhitzen von bernsteinsaurem $H_2N.OH$ erhalten wird, durch Einleiten von HCl in die absolut ätherische Lösung (TANATAR, *Ж.* **29**, 323; *C.* **1897** II, 339, 659). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 82—83°. Wird beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien in Bernsteinsäure und NH_2OH zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen auch FEHLING'sche Lösung. — Salze: Saures Ammonsalz $C_8H_9O_6N_2.NH_4$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 171° unter Zersetzung und Gasentwickelung. Mit $FeCl_3$: intensiv rothe Färbung. — $Ca.C_8H_8O_6N_2$. Weisses Pulver. — Neutrales Baryumsalz $Ba.C_8H_8O_6N_2$. Aus der freien Säure mit $BaCO_3$. In Wasser leicht lösliches weisses, amorphes Pulver. — Baryumsalz mit 48,58—49,20% Baryum und 5,81% Stickstoff. Erhalten beim Erhitzen des sauren Ammonsalzes mit conc. Lösung von $Ba(OH)_2$. Grosse Krystalle. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser. Schwärzt sich beim Stehen. — $Ag_2C_8H_8N_2O_6 + AgNO_3 + H_2O$. Nadeln und Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in $AgNO_3$-Lösung. Verliert bei 80—90° 1 Mol.-Gew. H_2O. Detonirt bei höherem Erhitzen.

4. *Amide der Säuren $C_5H_8O_4$ (*S. 1385—1386*).

1) **Amide der Brenzweinsäure* $CO_2H.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1385*). **Methylasparagin (Aminobrenzweinaminsäure)** $C_5H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.C(CH_3)(NH_2).CO_2H$ oder $OH.CO.CH_2.C(CH_3)(NH_2).CO.NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Citraconsäureanhydrid (S. 325) mit alkoholischem Ammoniak auf 110° (PIUTTI, *B.* **31**, 2039). — Glasglänzende, rhombische (SCACCHI) Täfelchen mit 1 Mol. Krystallwasser, die rasch verwittern. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Färbt sich oberhalb 240° gelb und schmilzt bei 254—256° unter Zersetzung. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv, zeigt schwach saure Reaction und schmeckt süsslich. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Methylasparaginsäure (S. 669). — Kupfersalz $(C_5H_9O_3N_2)_2Cu + 2H_2O$. Durchsichtige, blaue, hexagonale (S.) Lamellen.

Methylenmethylasparagin $C_6H_{10}O_3N_2 + H_2O = C_5H_8NO_3.N:CH_2 + H_2O$. *B.* Aus Methylasparagin und Formaldehyd (SCHIFF, *A.* **310**, 39). — Farblose, krystallinische Verbindung. Leicht löslich in Wasser. Giebt keine Biuretreaction. — Kupfersalz $Cu(C_6H_9O_3N_2)_2$. Glänzende, hygroskopische Nadeln.

N-Methylpyrotartrimid $C_6H_9O_2N = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>N.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von saurem brenzweinsaurem (S. 290) Methylamin (S. 596) (KLING, *B.* **30**, 3039). — Flüssig. Kp: 223°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

N-Aethylpyrotartrimid $C_7H_{11}O_2N = C_5H_6O_2:N.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 222—223°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. (K., *B.* **30**, 3039).

N-Propylpyrotartrimid $C_8H_{13}O_2N = C_5H_6O_2:N.C_3H_7$. Flüssig. Kp: 233—234°. (K., *B.* **30**, 3040).

S. 1385, Z. 23—26 v. o.: Die hier beschriebenen Verbindungen sind Derivate der normalen Brenzweinsäure und daher hier zu streichen.

Brenzweinsäureamid $C_5H_{10}O_2N_2 = NH_2.CO.CH_2.CH(CH_3).CO.NH_2$. Schmelzp.: 225°. (WEIDEL, ROITHNER, *M.* **17**, 185). Beim Behandeln mit KBrO-Lösung entsteht β-Methyl-β-Lactylharnstoff (durch seine Spaltungsproducte nachgewiesen).

Brenzweinsäure-ab-Dimethylamid $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)CO.NH.CH_3$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen des Brenzweinsäuredimethylesters (S. 291) mit überschüssiger 33%iger wässeriger Lösung von Methylamin (S. 596) im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade (MEERBURG, *R.* **18**, 370). Aus Brenzweinsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 664) und Methylamin in Aether bei 0° (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

2) **Amide der Normalbrenzweinsäure* $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1385 bis 1386*).

* **Normalbrenzweinsäureimid, Glutarsäureimid** $C_5H_7O_2N = CH_2<\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}>NH$ (*S. 1385*). *B.* Beim Erhitzen der Glutarsäure (S. 292) mit Acetonitril (S. 801) oder besser mit Pentandinitril (Hptw. Bd. I, S. 1479) auf 210° (SELDNER, *Am.* **17**, 533).

* **Glutarsäureamid, Pentandiamid** $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_2(CH_2.CO.NH_2)_2$ (*S. 1385*). Schmelzp.: 175°. Löslich bei 10,4° in 14 Thln. Wasser (HENRY, *J.* **1885**, 1333).

ab-Dimethylamid $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_2(CH_2.CO.NH.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Glutarsäure (Hptw. Bd. I, S. 667) und Methylamin (S. 598) (MEERBURG, *R.* **18**, 373). — Nadeln aus Chloroformbenzollösung. Schmelzpunkt: 126° (M.); 113—115° (HENRY, *Bl.* **43**, 619). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Benzol, unlöslich in Aether und Petroleumäther

Tetramethylamid $C_9H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N.CO(CH_2)_3CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Glutarsäurechlorid und Dimethylamin (S. 598) (M., *R.* 18, 374). — Krystalle. Schmelzp.: 49—51°.

Glutarsäurediacetamid $C_9H_{14}O_4N_2$ = $CH_2(CH_2.CO.NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Glutarimidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, Imidoäther, S. 145). — Nadeln. Schmelzp.: 210—211°.

* Glutaminsäureamid, Glutamin $C_5H_{10}O_3N_2$ = $CO_2H.C_3H_5(NH_2).CO.NH_2$ (*S. 1385*). Ueber Bildung und Verbreitung im Pflanzenreich und über die pflanzenphysiologische Bedeutung des Glutamins vgl.: SCHULZE, *H.* 20, 328, 334; 24, 18; *B.* 29, 1882; *Ch. Z.* 21, 625; *L. V. St.* 48, 33; 49, 442.

Pyroglutaminsäureamid $C_5H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} NH & CH.CO.NH_2 \\ \cdot & \cdot \\ CO.CH_2.CH_2 & \end{matrix}$. a) ***Links-Derivat*** $C_5H_8O_2N_2 + H_2O$. *B.* Beim Stehen von l-Glutaminsäureester (S. 669) mit alkoholischem Ammoniak (MENOZZI, APPIANI, *B.* 24 Ref., 399). Entsteht neben Pyroglutaminsäure (S. 669) beim Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 150° (M., A., *G.* 24 I, 377). — Rhombische (*B.* 24 Ref., 399) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Für eine wässerige Lösung (mit 8,56 % wasserfreier Substanz) ist $[\alpha]_D$: —40°. Geht durch Erhitzen für sich auf 200° oder mit alkoholischem Ammoniak auf 140° in inactives Pyroglutaminsäureamid (s. u.) über. Beim Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren entsteht inactive Glutaminsäure (S. 668).

b) ***Rechts-Derivat*** $C_5H_8O_2N_2 + H_2O$. *B.* Aus d-Glutaminsäureester und alkoholischem Ammoniak (M., A., *G.* 24 I, 380). — Nadeln. Schmelzp.: 165°. Für die wässerige Lösung (0,827 g wasserfreie Substanz in 25 ccm Wasser) ist $[\alpha]_D$: +41,29°. Beim Erhitzen mit 1/2 Mol.-Gew. Baryt entsteht Rechts-Pyroglutaminsäure.

c) * ***Inactives Derivat*** (= *Glutimid, S. 1386, Z. 3 v. o.*). *B.* Aus äquivalenten Mengen d- und l-Pyroglutaminsäureamid (M., A., *G.* 24 I, 382). Aus inactivem Pyroglutaminsäureester und alkoholischem Ammoniak in der Kälte (M., A.). — Schmelzp.: 214°. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 180° entsteht i-pyroglutaminsaures Ammon.

4) * ***Aethylmalonsäureamid*** $C_5H_{10}O_2N_2$ = $C_2H_5.CH(CO.NH_2)_2$ (*S. 1386*). **ab-Dimethylamid der Aethylmalonsäure** $C_7H_{14}O_2N_2$ = $C_2H_5.CH(CO.NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Aethylmalonsäureäthylester (S. 293) und Methylamin (S. 596) (SCHEY, *R.* 16, 359). — Schwer krystallisirende Masse. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform.

Tetramethylamid der Aethylmalonsäure $C_9H_{18}O_2N_2$ = $C_2H_5.CH[CO.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dimethylamin (S. 598) und dem Chlorid der Aethylmalonsäure (Hptw. Bd. I, S. 668) (S., *R.* 16, 360). — Schmelzp.: 76,5°. Leicht löslich in Aether, Chloroform.

S. 1386, Z. 10 v. u. statt: „2849" lies: „2846".

5. *Amide der Säuren $C_6H_{10}O_4$ (*S. 1386—1387*).

1) * ***Amide der Adipinsäure*** $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$ (*S. 1386*). Adipinaminsäure, Hexanamidsäure $C_6H_{11}O_3N$ = $NH_2.CO.C_4H_8.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der Säure (S. 293) und Ammoniak (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 375). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125—130°.

4) * ***αα-Dimethylbernsteinsäureimid, a-Dimethylsuccinimid, 2,2-Dimethylbutanimid*** $C_6H_9O_2N$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C & CO \\ \cdot & \\ CH_2.CO & \end{matrix}\!>\!NH$ (*S. 1387*). *B.* Durch Erhitzen von β-Cyan-αα-Dimethylbernsteinsäure (S. 686) (BLAISE, *C. r.* 128, 677).

S. 1387, Z. 23 v. o. statt: „15,58" lies: „15,581".

6. *Amide der Säuren $C_7H_{12}O_4$ (*S. 1387*).

4) ***Amide der αα-Dimethylglutarsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (vgl. S. 302) Dimethylglutarimid $C_7H_{11}O_2N$ = $CH_2<\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO\\CH_2\quad CO\end{matrix}>NH$. Schmelzp.: 150°. Kp: 262—265° (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 628).

Dimethylglutarsäureamid $C_7H_{14}O_2N_2$ = $NH_2.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. Schmelzpunkt: 169—172°. Leicht löslich in Wasser (B.).

5) ***αα'-Dimethylglutarsäureimid*** (vgl. S. 298, Nr. 10) $C_7H_{11}O_2N$ = $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\CH(CH_3).CO\end{matrix}>NH$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 173—174° (AUWERS, THORPE, *A.* 285, 339). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

6) ***Amide der ββ-Dimethylglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ (vgl. S. 303). Dimethylglutaraminsäure $C_7H_{13}O_3N$ = $NH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *B.*

Aus 2,2-Dimethylbutanolid (1,4) (S. 228, Nr. 20) erhält man durch Erhitzen mit KCN das entsprechende Nitril, daraus durch Salzsäure das Amid (Blaise, *C. r.* **126**, 1154). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 146°. Kp: 268°. Wird leicht durch KOH verseift, ist dagegen gegen conc. Salzsäure beständig.

Dimethylglutarimid $C_7H_{11}O_2N = (CH_3)_2C<^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}>NH$. *B.* Aus den Estern der α-Cyan-$\beta\beta$-Dimethylglutarsäure (S. 686) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 53). — Lange, farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°.

$\beta\beta$-**Dimethyl**-$\alpha\alpha'$-**Dicyanglutarimid** $C_9H_9O_2N_3 = (CH_3)_2C<^{CH(CN).CO}_{CH(CN).CO}>NH$. *B.* Bei der Einwirkung von 6—7 g Aceton (S. 494) auf 20 ccm Cyanessigester (S. 677) und 36 ccm alkoholischem 14%igem Ammoniak (Guareschi, Grande, *C.* **1899** II, 439). — Blättchen. Schmelzpunkt: 216—217°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 310—320° unter Methanentwickelung. — $(NH_4).C_9H_8O_2N_3$. Weisse, krystallinische Masse. Die wässerige Lösung entwickelt auch beim mehrtägigen Stehen kein Gas. — $Ag.C_9H_8O_2N_3$. Niederschlag.

Dibromderivat $C_9H_7O_2N_3Br_2 = (CH_3)_2C<^{CBr(CN).CO}_{CBr(CN).CO}>NH$. *B.* Dimethyldicyanglutarimid (trocken) wird, gepulvert, mit Bromwasser geschüttelt (Guareschi, Grande, *C.* **1899** II, 439). — Schmelzp.: 190—195°. Verliert das Brom beim Erhitzen mit 40%iger Essigsäure und geht dadurch in Dimethyldicyantrimethylendicarbonimid (S. 780) über.

7) ***Trimethylbernsteinsäureimid*** (vgl. S. 300) $C_7H_{11}O_2N = {(CH_3)_2C-CO \atop CH_3.CH.CO}>NH$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121° (Auwers, Oswald, *A.* **285**, 307).

7. *Amide der Säuren $C_8H_{14}O_4$ (*S. 1387*).

1) ****Amide der Korksäure*** $CO_2H.(CH_2)_6.CO_2H$ (*S. 1387*).

***Suberaminsäure** $C_8H_{15}O_3N = NH_2.CO.C_6H_{12}.CO_2H$ (*S. 1387*). Schmelzp.: 125—127° (Etaix, *A. ch.* [7] **9**, 393).

Korksäureamid, Suberamid $C_8H_{16}O_2N_2 = C_6H_{12}(CO.NH_2)_2$. *Darst.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Korksäure (S. 303) mit 1½ Mol.-Gew. Rhodanammon auf 155—160° (Solonina, *Ж.* **28**, 557). Aus Korksäurechlorid (S. 304) und Ammoniak (Etaix, *A. ch.* [7] **9**, 392; Aschan, *B.* **31**, 2350). — Körnige, undeutliche Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 216—217°. Löslich in ca. 1170 Thln. Wasser bei 18°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. NaBrO erzeugt 1,6-Diaminohexan (S. 632).

S. 1387, Z. 6 v. u. statt: „$C_8H_{10}O_2N$" lies: „$C_8H_{13}O_2N$".

4) $\alpha\beta\beta$-***Trimethylglutarimid*** $C_8H_{13}O_2N = C(CH_3)_2<^{CH(CH_3).CO}_{CH_2 \quad CO}>NH$ (vgl. S. 307). Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 64). — $Ag.C_8H_{12}O_2N$. Krystallinisch.

5) ***Amide der*** β-***Methyl***-β-***Aethylglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)(C_2H_5).CH_2.CO_2H$.

β-**Methyl**-β-**Aethyl**-$\alpha\alpha'$-**Dicyanglutarimid** $C_{10}H_{11}O_2N_3 = (CH_3)(C_2H_5)C<^{CH(CN).CO}_{CH(CN).CO}>NH$. *B.* Aus Methyläthylketon, Cyanessigester und NH_3 (Guareschi, Grande, *C.* **1898** II, 544). — Schmelzp.: 193°. — $NH_4.C_{10}H_{10}O_2N_3$. — $Ag.C_{10}H_{10}O_2N_3$.

Dibromderivat $C_{10}H_9O_2N_3Br_2 = (CH_3)(C_2H_5)C<^{CBr(CN).CO}_{CBr(CN).CO}>NH$. Prismen. Zersetzt sich bei 175—185°. — $NH_4.C_{10}H_8O_2N_3Br_2$ (G., G.).

6) β-***Isopropylglutarsäureimid*** $C_8H_{13}O_2N = C_3H_7.CH<^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}>NH$. *B.* Aus α-Cyan-β-Isopropylglutarsäurediäthylester (S. 686) entsteht bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge ein festes Kaliumsalz, welches beim Kochen mit conc. Salzsäure in β-Isopropylglutarsäureimid übergeht (Howles, Thorpe, *P. Ch. S.* Nr. 208). — Glänzende Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 120°.

7a. Amide der Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ (vgl. S. 308).

Azelaïnaminsäure $C_9H_{17}O_3N = NH_2.CO.C_7H_{14}.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 93—95° (Etaix, *A. ch.* [7] **9**, 402).

Pelargylazelaïnaminsäure $C_{18}H_{33}O_4N = CH_3.(CH_2)_7.CO.NH.CO.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Aus Ketoketoximstearinsäure (S. 326) mit PCl_5 u. s. w. (Spieckermann, *B.* **29**, 813). — Zerfällt mit Salzsäure (D: 1,19) bei 100° in Pelargonsäure (S. 157), Azelaïnsäure und Ammoniak.

Azelaïnsäureamid $C_9H_{18}O_2N_2 = C_7H_{14}(CO.NH_2)_2$. *Darst.* Wie Korksäureamid (s. u., SOLONINA, Ж. 28, 558). Prismen. Schmelzp.: 175—176°.

8. *Amide der Säuren $C_{10}H_{18}O_4$ (*S. 1387—1388*).

1) ***Amide der Sebacinsäure*** $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$ (*S. 1387*).

*Sebaminsäure $C_{10}H_{19}O_3N = NH_2.CO.C_8H_{16}.CO_2H$ (*S. 1387*). Schmelzp.: 170° (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 403).

*Sebacinsäureamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{16}(CO.NH_2)_2$ (*S. 1388*). *Darst.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Sebacinsäure (S. 310) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Rhodanammon auf 155—160° (SOLONINA, Ж. 28, 558). Durch Eintropfen des aus der Säure und PCl_3 gewonnenen Chlorids in conc. Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2350). — Zusammengewachsene Prismen oder Blättchen aus Eisessig durch Wasser. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

S. 1388, Z. 8 v. o. statt: „B. 25, 2552" lies: „B. 25, 2252".

2) ***s-Diisopropylbernsteinsäureimid*** $C_{10}H_{17}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH.CO\\(CH_3)_2CH.CH.CO\end{matrix}>NH$ (vgl. S. 310). Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62° (AUWERS, *A.* 292, 173).

8a. β-Methyl-β-Hexyl-αα'-Dicyanglutarimid $C_{14}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_{13})C<\begin{matrix}CH(CN).CO\\CH(CN).CO\end{matrix}>NH$.

B. Bei der Einwirkung von 22,6 g (2 Mol.-Gew.) Cyanessigester (S. 677) auf 12,8 g (1 Mol.-Gew.) Methylhexylketon (S. 511) und 40 ccm alkoholischen $13^0/_0$iges Ammoniak (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Blättchen. Schmelzp.: 156—157°. Sehr wenig löslich in Wasser. In neutraler wässeriger Lösung zerfällt es in Hexan und Dicyanmethylglutaconimid (S. 779). Mit KNO_2 und wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure färbt es sich gelb.

Dibromderivat $C_{14}H_{17}O_2N_3Br_2 = (CH_3)(C_6H_{13})C<\begin{matrix}CBr(CN).CO\\CBr(CN).CO\end{matrix}>NH$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom, gelöst in Essigsäure, auf Methylhexyldicyanglutarimid, gelöst in Eisessig (G., G., *C.* 1899 II, 439). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 135°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure, löslich in conc. Essigsäure.

8b. Amide der Säuren $C_{13}H_{24}O_4$.

Normales (?) Undekamethylendicarbonsäureamid $C_{13}H_{26}O_2N_2 = C_{11}H_{22}(CO.NH_2)_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 150,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016).

Pelargylbrassylaminsäure $C_{22}H_{41}O_4N = CH_3(CH_2)_7.CO.NH.CO.(CH_2)_{11}.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 3 Mol.-Gew. PCl_5 in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Ketoximketobehensäure (S. 320) in absoluten Aether (SPIECKERMANN, *B.* 29, 810). Man giesst in Wasser, wäscht mit Wasser und lässt einige Stunden stehen. — Krystalle (aus Alkohol von $95^0/_0$). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° in Pelargonsäure (S. 157), Ammoniak und Brassylsäure (S. 314).

Brassylsäureamid $C_{13}H_{26}O_2N_2 = NH_2.CO.C_{11}H_{22}.CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 395).

11. Oktodekylmalonaminsäure $C_{21}H_{41}O_3N = C_{18}H_{37}.CH(CO.NH_2).CO_2H$.

B. Entsteht neben Oktodekylmalonsäure (S. 315) bei 4-tägigem Kochen von α Cyanarachinsäure (S. 680) mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (BACZEWSKI, *M.* 17, 543). Man behandelt die beiden freien Säuren mit Aether, wobei die Oktodekylmalonaminsäure ungelöst zurückbleibt. — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 126° (unter Gasentwickelung). — $Ca(C_{21}H_{40}O_3N)_2$ (bei 100°). Amorph.

K. *Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 1388—1393*).

2. *Amide der Säuren $C_4H_4O_4$ (*S. 1388—1391*).

1) ***Amide der Fumarsäure*** (*S. 1388—1389*). *Fumaraminsäure, Butenamidsäure $C_4H_5O_3N = NH_2.CO.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1388*). *B.* Das Ammonsalz entsteht beim Auflösen von l-Bromsuccinaminsäure (S. 769) in conc. alkoholischem Ammoniak (PIUTTI,

G. **27** I, 144). — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht Asparaginimid (S. 771). — $NH_4.\bar{A}$. Glänzende Prismen.

Die im Hptw. Bd. I, S. 1389, Z. 1 bis 7 als Methyl-, bezw. Aethyl-Fumaraminsäure beschriebenen beiden Säuren gehören der Maleïnsäure zu und sind daher hier zu streichen. Vgl. unten.

Methylfumaraminsäure $C_5H_7O_3N$ = $NH(CH_3).CO.CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Digeriren von 1 Mol.-Gew. Dimethylasparagin (S. 770) mit 2 Mol.-Gew. Kali, 3 Mol.-Gew. CH_3J und Holzgeist (Körner, Menozzi, *G.* **25** I, 98). — Glänzende, trikline (Artini, *G.* **25** I, 99) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 0,586 Thle. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Fumarsäure (S. 321) und Methylamin (S. 596). — $Na.\bar{A}$. Sehr leicht löslich. Täfelchen.

Methylester $C_6H_9O_3N$ = $C_5H_6NO_3.CH_3$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung) (K., M.).

* **Chlorfumaraminsäureäthylester** $C_6H_8O_3NCl$ (*S. 1389*). Besitzt die Constitution $NH_2.CO.CCl:CH.CO_2.C_2H_5$ (Thomas-Mamert, *Bl.* [3] **17**, 63).

Aminofumaraminsäureäthylester $C_6H_{10}O_3N_2$ = $NH_2.CO.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$. Nach Thomas-Mamert (*Bl.* [3] **13**, 854) entsteht bei 24-stdg. Erhitzen auf 100° von Chlorfumaraminsäureester mit 2 Mol.-Gew. wässerigem Ammoniak von 6% der Ester $NH_2.CO.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$ (vgl.: Th.-M., *Bl.* [3] **17**, 63). Derselbe schmilzt bei 139,5° und löst sich sehr schwer in Aether und Benzol. Bei der Verseifung durch 1 Mol.-Gew. Kalilauge entsteht das entsprechende Salz $NH_2.CO.C(NH_2):CH.CO_2K$, und dieses wird von Aluminiumamalgam und Wasser in inactives α-Asparagin $NH_2.CO.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$ (S. 770) umgewandelt (Th.-M., *Bl.* [3] **17**, 63). Beim Versetzen seiner heissen wässerigen Lösung mit $CuSO_4$ fällt das Kupfersalz des Oxalessigsäureesters (S. 372) aus.

Bleibt Aminofumarsäureester (S. 669) 5—6 Tage lang mit wässerigem conc. Ammoniak stehen, so entsteht ein isomerer Ester $C_6H_{10}N_2O_3$ (Aminomaleïnaminsäureäthylester?), der aus Holzgeist in Tafeln krystallisirt, bei 118,5° schmilzt und mit $CuSO_4$ kein Salz des Oxalessigsäureesters liefert. Dieser Ester ist in Holzgeist ziemlich leicht löslich und liefert mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali das Salz $K.C_4H_5O_3N_2$. Er liefert nach Abspaltung der Aethylgruppe durch Reduction gleichfalls inactives α-Asparagin, besitzt mithin auch die Structur $NH_2.CO.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$. — $Cu(C_4H_5O_3N_2)_2$.

Die im Hptw. Bd. I, S. 1389, Z. 30—22 v. u. als Methyl-, bezw. Aethyl-Fumarimid beschriebenen beiden Verbindungen gehören der Maleïnsäure zu und sind daher hier zu streichen. Vgl. S. 778.

Aminobutendiamid, Aminofumaramid $C_4H_7O_2N_3$ = $NH_2.CO.C(NH_2):CH.CO.NH_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 Thl. Chlorfumarsäureester (S. 322) mit 10 Thl. conc. wässerigem Ammoniak unter Abkühlen (Thomas-Mamert, *Bl.* [3] **11**, 96; Perkin, *Soc.* **53**, 703). — Prismen. Schmelzp.: 190—195° (unter Zersetzung (Th.-M.). Wird von verdünnter Schwefelsäure in Butanondiamid (S. 785) umgewandelt. Phenylhydrazin erzeugt Butanondiamidphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 713, Z. 24 v. o.). Kalte Kalilauge erzeugt ein Salz $K.C_4H_5N_2O_3$. In der heissen wässerigen Lösung des Amids bewirkt $CuSO_4$ einen grünen, krystallinischen Niederschlag. — $Cu(C_4H_5O_3N_2)_2$.

2) * ***Amide der Maleïnsäure*** (*S. 1389—1391*). **Methylmaleïnaminsäure** $C_5H_7O_3N$ = $NH(CH_3).CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Methylamin (S. 596), gelöst in Alkohol, in die Lösung von 1 Thl. Maleïnsäureanhydrid (S. 323) in 5 Thln. Benzol (Piutti, Giustiniani, *G.* **26** II, 434). Durch Auflösen von Maleïnsäuremethylimid (s. u.) in kalter, conc. Kalilauge (G., *G.* **22** I, 171). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen auf 160° entsteht das Imid $C_5H_5NO_2$. Wird von Aetzbaryt in Methylamin und Maleïnsäure gespalten. Mit conc. Aetzkali entstehen Methylamin und Fumarsäure (S. 321). — $Ag.\bar{A}$. Amorph.

Aethylmaleïnaminsäure $C_6H_9O_3N$ = $NH(C_2H_5).CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus Maleïnsäureanhydrid und Aethylamin (S. 600) (P., G., *G.* **26** I, 437). Beim Erhitzen von Maleïnäthylimid (s. u.) mit Kalilauge (P., *G.* **18**, 485). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Maleïnursäure $C_5H_6O_4N_2 = \begin{matrix} H.C.CO.NH.CO.NH_2 \\ \vdots \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Addition von Harnstoff (S. 725) zu Maleïnsäureanhydrid (S. 323) beim Erwärmen auf 100—105° (Dunlap, Phelps, *Am.* **19**, 492). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 167,5—168,0°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Dichlormaleïnursäure $C_5H_4O_4N_2Cl_2$ = $CO_2H.CCl:CCl.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 90—95° von 1 Mol.-Gew. Dichlormaleïnsäureanhydrid

(S. 324) mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff (S. 725) (D., *Am.* **18**, 333). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung). Löslich in heissem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

Dibrommaleïnursäure $C_5H_4O_4N_2Br_2 = CO_2H.CBr:CBr.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Analog der Dichlormaleïnursäure (D., *Am.* **18**, 335). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, Benzol, CS_2 und Ligroïn, leicht löslich in Aceton.

Aminomaleïnaminsäureäthylester s. Aminofuraminsäureäthylester S. 777.

Maleïnsäuremethylimid $C_5H_5O_2N = C_2H_2<{CO \atop CO}>N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylmaleïnaminsäure (s. o.) auf 160° (Piutti, Giustiniani, *G.* **26** II, 435). Durch Erhitzen von saurem äpfelsaurem (S. 354) Methylamin (S. 596) auf 200° (G., *G.* **22** I, 170). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 90—92°. Sehr wenig löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol. Leicht flüchtig. Die Dämpfe reizen heftig zu Thränen.

Maleïnsäureäthylimid $C_6H_7O_2N = C_2H_2<{CO \atop CO}>N.C_2H_5$. *B.* Analog dem vorigen. (P., G., *G.* **18**, 483, **26** I, 438). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 45,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Beim Erhitzen mit Kali entsteht Aethylmaleïnaminsäure (s. o.).

* **Dichlormaleïnsäureimid** $C_4HO_2NCl_2$ (*S. 1390*). *B.* Beim Erhitzen von Mucochlorsäureoxim (S. 192) auf 100° (Hill, Cornelison, *Am.* **16**, 304). Bei ¼-stdg. Erhitzen auf 110° von 5 g Dichlormaleïnsäureanhydrid (S. 324) mit 3 g Harnstoff (S. 725) (Dunlap, *Am.* **18**, 340). — *Darst.*: Anschütz, Schröter, *A.* **295**, 79. {Liefert mit PCl_5} beim Erhitzen Pentachlorpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 65) und {Perchlorpyrrolchlorid}

Dichlormaleïnimidchlorid $C_4HONCl_4 = {CCl.CO \atop CCl.CCl_2}>NH$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 160° von 8 g Dichlormaleïnimid mit 10 g PCl_5 (Anschütz, Schröter, *A.* **295**, 79). Entsteht auch bei der Einwirkung von 4 Mol.-Gew. PCl_5 auf in $CHCl_3$ vertheiltes Succinimid (S. 770) (A., S., *A.* **295**, 87). — Prismen (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 147 bis 148°. Wird durch Wasser oder Aether in Dichlormaleïnimid zurückverwandelt. Phenol erzeugt den Aether $C_4HCl_2NO(OC_6H_5)_2$ (Spl. zu Bd. II, S. 666). Mit Anilin entsteht Dichlormaleïnimidanil $C_{10}H_6Cl_2ON_2$ (Spl. zu Bd. II, S. 417).

* **Brommaleïnsäureimid** $C_4H_2O_2NBr = C_4HBrO_2.NH$ (*S. 1390*). *B.* Durch vorsichtige Erhitzung von Brommaleïnsäurealdoximanhydrid (S. 192) (Hill, Allen, *Am.* **19**, 658). — Schmelzp.: 149—150°.

* **Dibrommaleïnsäureimid** $C_4HO_2NBr_2 = {CBr.CO \atop CBr.CO}>NH$ (*S. 1390—1391*). *B.* Beim Erhitzen von Mucobromsäureoximanhydrid (S. 193) auf 140° (Hill, Cornelison, *Am.* **16**, 290). Beim Erhitzen von Dibrommaleïnsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 705) mit Harnstoff (S. 725) auf 135° (Dunlap, *Am.* **18**, 335). — $Ag.C_4O_2NBr_2$. Niederschlag (H., C.). — $Ag.C_4O_2NBr_2.NH_3$.

Verbindung $C_4H_2O_3 + C_2H_4(NH_2)_2$. *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von Maleïnsäureanhydrid (S. 323) und Aethylendiamin (S. 625) (Anderlini, *G.* **24** I, 403). — Schmelzp.: 90—110° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

3. *Amide der Säuren $C_5H_6O_4$ (*S. 1391*).

2) ***Amide der Citraconsäure*** $CO_2H.C(CH_3):CH.CO_2H$ (*S. 1391*).

Die im Hptw. Bd. I, S. 1391, Z. 30—28 v. u. als Citraconthiocarbaminsäure beschriebene Verbindung von Pike ist identisch mit Thiohydantoïn-α-Propionsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH.CO.NH$ / S — $C:NH$ (vgl. Andreasch, *M.* **18**, 60) *und daher hier zu streichen. Vgl. S. 745.*

Aminocitraconsäureimid $C_5H_6O_2N_2 = {NH_2.C.CO \atop CH_3.C.CO}>NH$. *B.* Beim Erhitzen von Methyloxalessigsäureäthylester (S. 373) mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak auf 110° (Wislicenus, Kiesewetter, *B.* **31**, 194). — Gelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein unlösliches Oel, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge entwickelt sich Ammoniak und oxalsaures Natrium scheidet sich ab.

4) ***Amide der Glutaconsäure*** $CO_2H.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Perchlorglutaconsäureimid** $C_5HO_2NCl_4 = CCl<{CCl.CO \atop CCl_2.CO}>NH$(?). *B.* Entsteht neben 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Imino-

Cyclopentenon (2) (S. 522) beim Versetzen der Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure (S. 256), vertheilt in Wasser, mit verdünntem Ammoniak bei 0° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1675). — Schmelzp.: ca. 80°. Löslich in Natronlauge.

αα'-**Dicyanglutaconamid** $C_7H_6O_2N_4 = NH_2.CO.C(CN):CH.CH(CN).CO.NH_2$. *B.* Aus Cyanacetamid (S. 701), Chloroform und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (ERRERA, *G.* **27** II, 412). — Gelbe Blättchen oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: über 280° unter Zersetzung. Wird durch conc. Schwefelsäure in *α*-Cyan-*α'*-Carboxylglutaconsäureamid (S. 788) verwandelt.

4. *Amide der Säuren $C_6H_8O_4$ (*S. 1392*).

2) ***Amide der β-Methylglutaconsäure, 3-Methyl-Penten(2)-Disäure*** $CO_2H.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$.

Cyanmethylglutaconimid $C_7H_6O_2N_2 = CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN).CO}{CH_2.C(OH)}>N$. *Vielleicht identisch mit der im Hptw. Bd. 1, S. 1223, Z. 32 v. o. aufgeführten Verbindung $C_7H_6O_2N_2$ von Held. B.* Aus Acetessigester (S. 237), Cyanessigester (S. 677) und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1896** I, 601). — Nadeln. Bräunt sich bei 295°, verkohlt bei 300—304°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — $NH_4.C_7H_5O_2N_2$. Krystalle. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln. — $Cu\bar{A}_2 + 7H_2O$. — Kupferammoniakverbindung $(C_7H_5O_2N_2)_2Cu.4NH_3.2H_2O$. *B.* Durch Mischung einer conc. Lösung des Cyanmethylglutaconimidammoniaks mit Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung (GUARESCHI, *C.* **1897** I, 368). Blauviolette Prismen aus 10%igem Ammoniak. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° und dann auf 125° $2H_2O + 2NH_3$ und hinterlässt einen grünen Rückstand $(C_7H_5N_2O_2)_2Cu.2NH_3$. — $Ag\bar{A}$. Niederschlag, aus Prismen bestehend.

N-Methylderivat, Cyanmethylglutaconmethylimid $C_8H_8O_2N_2 = CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN).CO}{CH:C(OH)}>N.CH_3$. *B.* Aus Acetessigester, Cyanessigester und Methylamin (S. 596) (GUARESCHI, *C.* **1896** I, 601). — Schmelzp.: ca. 285°. $FeCl_3$ bewirkt eine blauviolette Färbung. — $Ag.C_8H_7O_2N_2$.

N-Aethylderivat, Cyanmethylglutaconäthylimid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN).CO}{CH:C(OH)}>N.C_2H_5$. *Vielleicht identisch mit dem im Hptw. Bd. I, S. 1223, Z. 18 v. u. aufgeführten Aethylester $C_9H_{10}O_2N_2$.* — Schmelzp.: gegen 242° (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln.

N-Allylderivat, Cyanmethylglutaconallylimid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN).CO}{CH:C(OH)}>N.C_3H_5$. Schmelzp: 222° (G.).

αα'-**Dicyan-β-Methylglutaconimid** $C_8H_5O_2N_3 = CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)\quad CO}{CH(CN).C(OH)}>N$. *B.* Aus Cyanessigester (S. 677) bei der Einwirkung von Ammoniak und Acetaldehyd oder aliphatischen Ketonen (G., GRANDE, QUENDA, PASQUALI, *C.* **1897** I, 903, 927). — Glänzende Blättchen aus Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt mit $2^1/_2H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 244°, wasserfrei bei 250—252°. Färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. — Salze: $C_8H_5O_2N_3.NH_3 + 2H_2O$. — $(C_8H_4O_2N_3)_2Ba + 4H_2O$. — $(C_8H_4O_2N_3)_2Mg + 4^1/_2H_2O$. — $(C_8H_4O_2N_3)_2Cu + 9H_2O$.

3) ***Iso-α-Methylglutaconamidsäure*** $C_6H_9O_3N + H_2O = CH_3.C_3H_3(CO_2H)(CO.NH_2) + H_2O$ (vgl. S. 330). Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 182—183° (SMOLUCHOWSKI, *M.* **15**, 66). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in warmem Essigäther.

4) ***Derivat der Aethylidenbernsteinsäure (Methylitaconsäure), 3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(5)*** $CH_3.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Lactam der Aminoäthylidensuccinaminsäure $C_6H_8O_2N_2 = \begin{matrix}CH_3.C & & C.CO.NH_2\\ & NH.CO.CH_2 & \end{matrix}$.

B. Durch längere Einwirkung von conc. wässerigem Ammoniak in der Kälte auf Acetylbernsteinsäureester (S. 376) (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 331). — Farblose Nadeln. Zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 250°. Leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt beim Kochen mit Kalilauge Bernsteinsäure (S. 282).

5) ***Aminoäthylmaleïnsäureimid*** $C_6H_8O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2.C.CO}{C_2H_5.C.CO}>NH$. *B.* Beim Erhitzen von Aethyloxalessigsäureäthylester (S. 376) mit alkoholischem Ammoniak auf 110° (WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* **31**, 195). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 204°.

6) ***Tetramethylendicarbonsäureamid*** $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_2.CH.CO.NH_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_2.CH.CO.NH_2 \end{matrix}$. Durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 228° (PERKIN, *Soc.* **65**, 584). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

5. *Amide der Säuren $C_7H_{10}O_4$ (*S. 1392*).

S. 1392, Z. 9 v. o. statt: „49" lies: „492".

2) ***Derivate der Dimethylglutaconsäure, 2,3-Dimethyl-Penten(3)-Disäure*** $CO_2H.CH:C(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$.

Dimethylcyanglutaconimid $C_8H_8O_2N_2 = CH_3.C{<}{C(CN) \atop CH(CH_3).C(OH)}{\overset{CO}{}}{\geqslant}N$. *B.* Aus Methylacetessigester (S. 242), Cyanessigester (S. 677) und Ammoniak (GUARESCHI, *B.* **29** Ref., 655). — Schmelzp.: 270—272°. — $NH_4.C_8H_7O_2N_2$. Krystalle. — Na.Ā. Glänzende Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Ziegelrother krystallinischer Niederschlag. — Kupferammoniakverbindung $(C_8H_7O_2N_2)_2Cu.4NH_3.4H_2O$ (G., *C.* **1897** I, 368). — Ag.Ā.

N-Methylderivat, Dimethylcyanglutaconmethylimid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3.C{\leqslant}{C(CN).CO \atop C(CH_3):C(OH)}{>}N.CH_3$. *B.* Aus Methylacetessigester, Cyanessigester und Methylamin (S. 596) (G.). — Schmelzp.: 264—265°. Wird durch $FeCl_3$ erst gefärbt und dann zu einer Verbindung vom Schmelzpunkt 235° oxydirt. — Ag.Ā.

3) ***Derivate der Cis-Cyclopentandicarbonsäure(1,3)*** $CH_2{<}{CH_2.CH.CO_2H \atop CH_2.CH.CO_2H}{>}CH_2$ (vgl. S. 334). **Imid** $C_7H_9O_2N = C_5H_8{<}{CO \atop CO}{>}NH$. Sechsseitige Tafeln und Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 154—155°. Destillirt oberhalb 360° (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1957).

Diamid $C_7H_{12}O_2N_2 = C_5H_8(CO.NH_2)_2$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 224° bis 226° (P.).

4) ***3,3-Dimethyl-1,2-Dicyantrimethylendicarbonimid*** $C_9H_7O_2N_3 = (CH_3)_2C{<}{C(CN).CO \atop C(CN).CO}{>}NH$. *B.* Beim Erhitzen des ββ-Dimethyl-αα'-Dibrom-αα'-Dicyanglutarimids (S. 775) mit 40%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 439). — Kleine, harte Prismen. Schmelzp.: 242° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. — Silbersalz. Weisser Niederschlag.

6. *Amide der Säuren $C_8H_{12}O_4$ (*S. 1392*).

2) ***Derivate der α-Methyl-β-Aethylglutaconsäure*** $CO_2H.CH:C(C_2H_5).CH(CH_3).CO_2H$. **Methyläthylcyanglutaconimid** $C_9H_{10}O_2N_2 = C_2H_5.C{\leqslant}{C(CN) \atop CH(CH_3).C(OH)}{\overset{CO}{}}{\geqslant}N$. *B.* Aus Propionylpropionsäureester (S. 243) (oder -amid) durch Einwirkung von Ammoniak und Cyanessigester (S. 677) (SABBATANI, *C.* **1897** I, 905). — Krystalle aus siedendem Wasser. Bräunt sich bei 250°. Schmilzt unter Zersetzung bei 261—262°. Löst sich in 381 Thln. kaltem Wasser. Färbt sich leicht an der Luft roth, röthet Lackmuspapier, braust mit Carbonaten auf, wird von Eisenchlorid blau, von Kupfersulfat roth gefällt. — Na.Ā. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

N-Methylderivat, Methyläthylcyanglutaconmethylimid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_2H_5.C{\leqslant}{C(CN).CO \atop C(CH_3):C(OH)}{>}N.CH_3$. *B.* Man schüttelt Propionylpropionsäureester mit Methylamin (S. 596) und versetzt den gelösten Theil, welcher das Propionylpropionmethylamid enthält, mit Cyanessigester. Das so entstehende Methylaminsalz wird durch Salzsäure zerlegt (S., *C.* **1897** I, 905). — Einbasische Säure. Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 198° unter Zersetzung. — Methylaminsalz $C_{10}H_{12}O_2N_2.CH_5N$ (bei 100°). Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

3) ***Derivat der α-Aethyl-β-Methylglutaconsäure*** $CO_2H.CH:C(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$. **Aethylmethylcyanglutaconimid, α-Keto-β-Cyan-γ-Methyl-β'-Aethyl-α'-Oxy-αβ'-Dihydropyridin** $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3.C{\leqslant}{C(CN) \atop CH(C_2H_5).C(OH)}{\overset{CO}{}}{\geqslant}N$. *B.* Aus Aethylacetessigsäureamid (Hptw. Bd. I, S. 1355), Cyanessigester (S. 677) und Ammoniak (GUARESCHI,

C. **1896** I, 601). — Schmelzp.: 234—235°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $NH_4.C_9H_9O_2N_2$. — $Cu.C_9H_8O_2N_2$. — $Cu(C_9H_9O_2N_2)_2$. — $Cu(C_9H_9O_2N_2)_2.4NH_3$ (G., *C.* **1897** I, 369).

4) ***3-Methyl-3-Aethyl-1,2-Dicyantrimethylendicarbonsäureimid (Dicyanhomocaronimid*** $C_{10}H_9O_2N_3 = (CH_3)(C_2H_5)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN).CO}{C(CN).CO}>NH$. *B.* Aus dem Imid der $\alpha\alpha'$-Dibrom-$\alpha\alpha'$-Dicyan-$\beta\beta$-Methyläthylglutarsäure (S. 775) durch kurzes Erhitzen auf 110° (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 439). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer; neutralisirt mit Ammoniak, giebt sie mit $AgNO_3$ einen in Wasser unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Natronlauge verliert das Imid 1 Mol.-Gew. Ammoniak und liefert eine Säure vom Schmelzp.: 184°.

7. *Amide der Camphersäure (*S. 1392—1393*).

*Campheraminsäure $C_{10}H_{17}O_3N = NH_2.CO.C_8H_{14}.CO_2H$ (*S. 1392*). a) * ***α-Amidderivat*** ($CO_2H = \beta$) (*S. 1392*). *B.* Beim Stehen von Camphersäureanhydrid (S. 342) mit conc. Ammoniak (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1517; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 259). — Glänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aceton). Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in heissem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Für die Lösung in Alkohol (c = 6) ist $[\alpha]_D$: + 45°. Beim Versetzen mit Brom und Natronlauge entsteht Dihydroaminocampholytsäure (S. 664). Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure entsteht Camphersäure. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid wird α-Camphersäureisoimidhydrochlorid (s. u.) gebildet. — $Cu.A_2 + 4H_2O$ (H., v. D.). — Ag.Ā. Krystallinisch.

Methylester $C_{11}H_{19}O_3N = C_{10}H_{16}NO_3.CH_3$. *B.* Man stellt aus Camphersäureanhydrid und Natriummethylat das Natriumsalz des Camphersäuremonomethylesters dar, versetzt 1 Thl. des trockenen Salzes mit etwas weniger als 1 Thl. $POCl_3$ und fügt unter Abkühlen conc. Ammoniak hinzu. Aus dem erhaltenen Gemisch wird durch Natronlauge von 10% beigemengtes Campherimid ausgezogen (NOYES, *Am.* **16**, 308). Beim Sättigen (unter Kühlung) der Lösung von 3 g Cyanlauronsäure (S. 681) in 15 g Methylalkohol mit HCl-Gas (VAN D. MEULEN, *R.* **15**, 331). Man versetzt salzsaures α-Camphersäureisoimid (s. u.), gelöst in absolutem Methylalkohol, mit Wasser, darauf mit überschüssiger verdünnter Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und verdampft die abgehobene ätherische Lösung (v. D. M.). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 152—153°. Sehr wenig löslich in wasserfreiem Aether. Liefert mit NaBrO den Ester der Dihydroaminocampholytsäure (S. 665).

b) ***β-Amidderivat*** ($CO_2H = \alpha$). *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus bei 1½-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 25 g Camphersäureimid (s. u.) mit 80 ccm Natronlauge von 15% (NOYES, *Am.* **16**, 310, 503; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 265). — Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 180—181°. Sehr löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Für die Lösung in Alkohol (c = 6) ist $[\alpha]_D$: + 60°. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht β-Camphersäureisoimidhydrochlorid. Mit Brom und Natronlauge wird Aminolauronsäure (S. 665) gebildet.

Methylester $C_{11}H_{19}O_3N = C_{10}H_{16}NO_3.CH_3$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von β-Campheraminsäure in Methylalkohol mit HCl-Gas (VAN D. MEULEN, *R.* **15**, 333). Aus salzsaurem β-Camphersäureisoimid, wie die entsprechende α-Verbindung (v. D. M.). — Nadeln. Schmelzp.: 138—142°. Sehr wenig löslich in wasserfreiem Aether.

Aethylester $C_{12}H_{21}O_3N = C_{10}H_{16}NO_3.C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Methylester (v. D. M., *R.* **15**, 334). Beim Sättigen der Lösung von Dihydrocyancampholytsäure (S. 681) in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **15**, 328). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Camphermethylaminsäure $C_{11}H_{19}O_3N = C_8H_{14}(CO_2H).CO.NH.CH_3$. a) ***α-Amidderivat*** ($CO_2H = \beta$). *B.* Aus 5 g Camphersäureanhydrid und 6 g einer 33%igen Methylaminlösung (S. 596) (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1523). — Glasglänzende Prismen (aus verdünntem Aceton). Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn, Benzol und absolutem Aceton.

Methylester $C_{12}H_{21}O_3N = (CH_3.NH.CO)_\alpha.C_8H_{14}.(CO_2.CH_3)_\beta$. *B.* Man erwärmt kurze Zeit die Lösung von 4 g α-Camphermethylisoimid (s. u.) in 15 g Methylalkohol (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 332). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol.

b) ***β-Amidderivat*** $C_{11}H_{19}O_3N + H_2O$ ($CO_2H = \alpha$). *B.* Entsteht neben der α-Amidsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 5 g Camphersäuremethylimid (s. u.) mit

100 ccm Natronlauge von 8% (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 268). — Tafeln. Schmelzp.: 177—178°. Schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Aether, leicht in Alkohol und Aceton (Unterschied von der *α*-Amidsäure).

Methylester $C_{12}H_{21}O_3N = (CH_3.NH.CO)_{(\beta)}.C_8H_{14}(CO_2.CH_3)_{(\alpha)}$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von (1 Thl.) wasserfreier *β*-Camphermethylaminsäure in 5 Thln. Methylalkohol mit HCl-Gas (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 335). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 68°.

α-Campherdimethylaminsäure $C_{12}H_{21}O_3N = C_8H_{14}(CO_2H).CO.N(CH_3)_2$. Lange Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 186—187° (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1524). Leicht löslich in kaltem Alkohol und heissem Essigäther, sehr leicht in $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Geht beim Aufkochen mit Wasser in Camphersäureanhydrid über.

* **Camphersäureimid** $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$ (*S. 1392*). *B.* Beim Erwärmen von *α*-Campheraminsäure (s. o.) mit 8—10 Vol. Vitriolöl auf 100° (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 423). Man leitet Ammoniak (durch Kochen von 75 ccm Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0,9 bereitet) in ein Gemisch aus 50 g Camphersäureanhydrid und 125 ccm Alkohol und destillirt das Product, bis das Thermometer ca. 300° zeigt; dann wird der Rückstand in kalter Natronlauge von 10% gelöst und die Lösung sofort durch CO_2 gefällt (NOYES, *Am.* **16**, 502). — Kp: 300° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 12).

Camphersäureisoimidhydrochlorid $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:NH.HCl\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$. a) ***α*-Derivat.** *B.* Beim Kochen von 1 Thl. *α*-Campheraminsäure mit 4 Thln. Acetylchlorid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 261). Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Cyanlauronsäure (S. 681) (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 415). — Krystallinisch. Unbeständig. Schmelzp.: 156—158° (unter Zersetzung). Wird von Wasser rasch in *α*-Campheraminsäure übergeführt. Alkalien scheiden Cyanlauronsäure ab. — $C_{10}H_{15}O_2N.HCl.AuCl_3$ (bei 65°). Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 120—130° (H., v. D.); 130—140° (O., L.). — $(C_{10}H_{15}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 70°). Niederschlag, aus goldgelben Schüppchen bestehend.

b) ***β*-Derivat.** *B.* Aus *β*-Campheraminsäure und Acetylchlorid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 266). — Liefert mit Ammoniak Dihydrocyancampholytsäure (S. 681). — $C_{10}H_{15}O_2N.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Camphersäuremethylimid $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N.CH_3$. Krystalle. Schmelzpunkt: 40—42°. Kp: 270° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 13). Unlöslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge entsteht *β*-Camphermethylaminsäure (s. o.).

Camphersäuremethylisoimid $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:NCH_3\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$. a) ***α*-Methylisoimid** (:N.CH₃ = *α*). *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen auf 80° von 1 Thl. *α*-Camphermethylaminsäure mit 3 Thln. Acetylchlorid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 15). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 134—136°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird schon von kaltem Wasser in *α*-Camphermethylaminsäure umgewandelt. Mit Methylamin entsteht Camphersäure-bis-Methylamid (s. u.). Geht bei der Destillation in Camphersäuremethylimid über. — $C_{11}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Krystalle (H., v. D., *R.* **14**, 268).

b) ***β*-Methylisoimid** ($:N.CH_3 = \beta$). *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen auf 65° von 1 Thl. *β*-Camphermethylaminsäure mit 2 Thln. $POCl_3$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 269). — Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85—86,5°. Kp: 255—258° (unter geringer Zersetzung). — $C_{11}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag.

Camphersäureäthylisoimid $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:N.C_2H_5\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80—82° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 17).

* Camphersäureamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$ (*S. 1393*). Beim Versetzen mit 2 At.-Gew. Brom und dann mit Kalilauge von 10% entsteht ein gegen 235° schmelzender Körper $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (ERRERA, *G.* **24** II, 349).

ab-Dimethylderivat, Camphersäure-bis-Methylamid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäuremethylisoimid (s. o.) und Methylamin (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 16). — Krystallpulver. Schmelzp.: 244—247°.

Campherhydroximsäureanhydrid $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N.OH)}{CO}>O$ = „*Camphonitrophenol*", *s. Bd. III, S. 193 u. Spl. dazu.*

8. Monamid einer Carboxycampholsäure, Hydroxycamphocarbamidsäure $C_{11}H_{19}O_3N = NH_2.CO.CH_2.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Cyancampholsäure (S. 681) mit alkoholischem Kali (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 530; [7] **2**, 401). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—210°. Für die Lösung von 0,918 g in 10 ccm Alkohol ist $[\alpha]^D$: 63,5°.

9. 3,3-Methylhexyl-1,2-Dicyantrimethylendicarbonimid $C_{14}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_{13})C<\overset{C(CN).CO}{\underset{C(CN).CO}{\vdots}}>NH$. *B.* Beim Erhitzen von $\beta\beta$-Methylhexyl-$\alpha\alpha'$-Dibrom-$\alpha\alpha'$-Dicyanglutarimid (S. 776) mit 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 439). — Blättchen. Schmelzp.: 154—155°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

M. *Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ (*S. 1393—1396*).

1. *Amide der Tartronsäure $C_3H_4O_5$ (*S. 1393—1395*).

*Tartronylharnstoff, Dialursäure $C_4H_4O_4N_2 = CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>CH.OH$ (*S. 1394*). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 720.

Dimethyldialursäure $C_6H_8O_4N_2 = CO<\begin{smallmatrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{smallmatrix}>CH.OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter jeweiligem Zusatz von Wasser und Kühlung) von Natriumamalgam (von $2\frac{1}{2}$%) in mit Wasser angerührte Amalinsäure (S. 787) (TECHOW, *B.* **27**, 3082). Man löst das Product in heisser, verdünnter Salzsäure und filtrirt schnell. — Prismen. Schmelzp.: ca. 170° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reducirt Silber-Lösung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Wird durch Barytwasser nicht gefärbt (Unterschied von der Amalinsäure). Oxydirt sich in feuchtem Zustande schon an der Luft zu Amalinsäure. — $K.C_6H_7O_4N_2$. Flocken (durch Fällen mit Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich feucht an der Luft bald tiefblau. — $Ba(C_6H_7O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Kryställchen. Schwer löslich in Wasser.

Methylisodialursäure $C_5H_8O_5N_2 = CO<\begin{smallmatrix}NH.CH(OH)\\N(CH_3).CO\end{smallmatrix}>C(OH)_2$ (?). *B.* Man versetzt unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Methylisobarbitursäure (Hptw. Bd. I, S. 1347), vertheilt in Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Brom, schüttelt die klare Lösung mit Aether und digerirt dann mit Ag_2CO_3 (v. LOEBEN, *A.* **298**, 183). — Strahlige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Barytwasser giebt einen veilchenblauen Niederschlag.

2. *Amide der Säuren $C_4H_6O_5$ (*S. 1395*).

1) **Amide der Aepfelsäuren* $CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (*S. 1395*). Formylmalursäure $C_6H_8O_6N_2 = CHO.NH.CO.NH.CO.C_2H_3(OH)CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 9-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Aepfelsäure (S. 354) mit 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff (S. 731) und 1 Thl. Eisessig auf dem Wasserbade (GORSKI, *B.* **29**, 2049). — Oel. Mischbar mit Wasser. — $NH_4.C_6H_7O_6N_2 + H_2O$ (bei 95°). Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 128—130°. — $Ag.C_6H_7O_6N_2$ (bei 65°). Niederschlag.

Crassulaceen-Aepfelsäureamid $C_4H_8O_3N_2 = C_4H_4O_3(NH_2)_2$. *B.* Durch sehr langes Erhitzen der alkoholischen Lösung des Dimethylesters der Säure (vgl. S. 356—357) mit Ammoniak auf 100° (ABERSON, *B.* **31**, 1436). — Krystalle, die unscharf zwischen 174° und 178° unter Braunfärbung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2) **Methyltartronaminsäure* $C_4H_7O_4N = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$ (*S. 1395*). Ist nach PUSCH (*Ar.* **232**, 206) kein einheitlicher Körper.

2a. Oxyäthylmalonsäureamid $C_5H_{10}O_3N_2 = HO.CH_2.CH_2.CH(CO.NH_2)_2$. Nadeln aus 94%igem Alkohol. Schmelzp.: 150° (TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 721).

3. *Amide der Säuren $C_6H_{10}O_5$ (*S. 1395—1396*).

2) *Chloroxypropylmalonsäurediamid* $C_6H_{11}O_3N_2Cl = Cl.CH_2.C_2H_3(OH).CH(CO.NH_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Reactionsproduct aus Natriummalonester (S. 281) und Epichlorhydrin (S. 114) (TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 721). — Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°.

4. Amide der Säuren $C_8H_{14}O_5$.

1) ***γ-Isopropylbutyrolacton-γ-Carbonsäureamid, Isopropylglutolactonamid*** $C_8H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH.C(CO.NH_2).CH_2.CH_2$.
O CO
B. Siehe die Säure, S. 367 (Fittig, Wolff, *A.* **288**, 190). — Glänzende, monokline (Seyfried) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 148,5°. Schwer löslich in Aether.

2) ***ααγ-Trimethylbutyrolacton-γ-Carbonsäureamid*** $C_8H_{13}O_3N = CH_3.C(CO.NH_2).CH_2.C(CH_3)_2$.
O — CO
B. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die Lösung von Brom-$\alpha\alpha\alpha'$-Trimethylglutarsäureanhydrid in $CHCl_3$ (Auwers, *A.* **292**, 230). — Glasglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

3) ***Verbindung*** $C_8H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2C—CH(CO_2H)$ / | >NH / $CH_3.CH.CO$ oder $(CH_3)_2C$ — CH_2 / | >CO? / $CH_3.C(CO_2H).NH$
B. Aus dem Bromphenylhydrazon der Säure $C_8H_{12}O_5$ (Oxydationsproduct der Camphersäure, siehe S. 379) durch Natrium und Alkohol (Balbiano, *R. A. L.* [5] **6** I, 237). — Weisse, prismatische Kryställchen aus Essigester. Schmelzp.: 189—190°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

5. Amide der α-Isoamyl-α'-Methyl-α'-Oxybernsteinsäure $C_{10}H_{18}O_5$.

Monamid $C_{10}H_{19}O_4N$. *B.* Aus dem Imid (s. u.) beim Kochen mit Sodalösung (Auden, Perkin, Rose, *Soc.* **75**, 914). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Aether und Benzol.

Imid $C_{10}H_{17}O_3N$ = $C_5H_{11}.CH.CO$ / $(CH_3)(OH)C—CO$ >NH. *B.* Beim Behandeln von α-Isoamyl-β-Oxy-β-Cyanbuttersäureäthylester (S. 683) mit Alkohol und Salzsäure (A., P., R., *Soc.* **75**, 914). — Farblose Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Petroleumäther und Wasser.

N. *Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ (*S. 1396—1398*).

(Vor I.) Derivate der Oxalessigsäure $C_4H_4O_5 = CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$ bezw. $CO_2H.C(OH):CH.CO_2H$.

Uracilcarbonsäureäthylester $C_7H_8O_4N_2$ = CO<$NH.C.CO_2.C_2H_5$ >CH / $NH.CO$. *B.* 2 g Harnstoff, 6 g Oxalessigester und 2,5 ccm Eisessig werden unter Einleiten von Salzsäure ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt (R. Müller, *J. pr.* [2] **55**, 506; **56**, 488). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 189°. Löslich in Alkohol, Wasser, warmen Alkalien und warmen, verdünnten Säuren, leicht in Eisessig, unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn. Condensirt sich nicht mit Benzaldehyd. Bei Einwirkung von Natriumäthylat entsteht ein Natriumsalz von der wahrscheinlichen Formel CO<$NH—C.CO_2Na$ >CH / $NNa.CO$. — **Silbersalz** $Ag.C_7H_7O_4N_2 + H_2O$. Weisser Niederschlag, welcher bei Zusatz von $AgNO_3$ zur absoluten, alkoholischen Lösung des Esters ausfällt.

Verbindung $C_9H_8O_8N_6$. *B.* Bei Einwirkung von salpetriger Säure oder von rauchender Salpetersäure (D: 1,5) auf Uracilcarbonsäureäthylester (Müller, *J. pr.* [2] **56**, 498). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 240°. Bei Zusatz von Natriumäthylat entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_7O_8Na_4N_6$, mit $AgNO_3$ in wässeriger Lösung das **Silbersalz** $Ag_2.C_9H_6O_8N_6$ (gelber Niederschlag).

N-Methyl-Uracilcarbonsäureäthylester $C_8H_{10}O_4N_2$ = $CO(N_2H.CH_3)<$ $C(CO_2.C_2H_5)$ / CO $>CH$. *B.* 2 g Methylharnstoff, 5 g Oxalessigester und 4 ccm Eisessig werden unter Einleiten von Salzsäure ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt (Müller, *J. pr.* [2] **56**, 490). — Seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 139,5°. Löslich in Alkohol, Wasser und warmer Natronlauge, leicht in Eisessig, schwer in Benzol. Das Natriumsalz giebt bei Einwirkung von Salzsäure β-Methyluraminoacrylsäure (S. 735).

Acetyl-Uracilcarbonsäureäthylester $C_9H_{10}O_5N_2$ = $CO(N_2H.C_2H_3O)<{C(CO_2.C_2H_5) \atop CO}>CH$. *B.* Aus Uracilcarbonsäureäthylester und Essigsäureanhydrid (Müller, *J. pr.* [2] **56**, 492). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Löslich in absolutem Alkohol, leicht in Eisessig.

Derivate der Uracilcarbonsäure s. ferner Hptw. Bd. I, S. 1352—1353 u. Spl. dazu.

Butanondiamid $C_4H_6O_3N_2$ = $NH_2.CO.CO.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Auflösen von Aminobutendiamid (S. 777) in verdünnter Schwefelsäure (Thomas-Mamert, *Bl.* [3] **11**, 98). — Nädelchen. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung).

1. *Derivate der Säuren $C_5H_6O_5$ (*S. 1396—1397*).

2) ***Acetylmalonaminsäureäthylester*** $C_7H_{11}O_4N$ = $CH_3.CO.CH(CO.NH_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man giesst allmählich und unter Abkühlen 50 g Vitriolöl in ein Gemisch aus 15,5 g Acetylcyanessigsäureäthylester und 9,4 g Phenol und fällt nach 24 Stunden durch Eis (Held, *B.* **26** Ref., 314). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 110°.

2. *Derivate der Säuren $C_7H_{10}O_5$ (*S. 1397.*).

S. 1397, Z. 25 v. o. statt: „$C_7H_{10}N_2O_5$" lies: „$C_7H_{10}N_2O_2$".

2) ***Derivate der β-Acetylglutarsäure*** $CH_3.CO.CH(CH_2.CO_2H)_2$.

β-Acetylglutaraminsäure $C_7H_{11}O_4N$ = $CH_3.CO.CH<{CH_2.CO.NH_2 \atop CH_2.CO_2H}$. *B.* Das Ammonsalz entsteht beim Auflösen von β-Acetglutarsäureanhydrid (S. 378) in verdünntem Ammoniak in der Kälte (Emery, *A.* **295**, 111). — $NH_4.C_7H_{10}O_4N$. Nädelchen (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Aether, Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Bei 155° entsteht das Diimid $C_7H_{10}O_2N_2$. Mit 1 Mol.-Gew. verdünnter Essigsäure entsteht das Imid $C_7H_9O_3N$.

β-Acetylglutarsäureimid $C_7H_9O_3N$ = $CH_3.CO.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.CO}>NH$. *B.* Beim Versetzen des NH_4-Salzes der β-Acetylglutaraminsäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäure (Emery, *A.* **295**, 112). — Kurze Prismen (aus Holzgeist). Stark lichtbrechend. Schmelzp.: 144° bis 145°. In Wasser löslich mit saurer Reaction, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn. Liefert beim Erhitzen mit trockenem Ammoniak das Diimid (s. u.). Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Wird durch Kochen mit Wasser kaum merklich verändert.

β-Acetylglutarsäurediimid $C_7H_{10}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH \\ CH \text{———} C.CH_3 \\ CH_2.CO.NH \end{array}$$

B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Vol. β-Acetylglutarsäureester mit 5 Vol. conc. alkoholischem Ammoniak auf 100° (Emery, *A.* **295**, 113). Beim Erhitzen von β-Acetylglutaraminsäure mit Ammoniak auf 150°. Beim Erhitzen des Imids $C_7H_9O_3N$ (s. o.) im NH_3-Strom auf 150° (E.). — Platten (aus Wasser). Schmelzp.: oberhalb 279° (unter Schwärzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Acetylderivat $C_9H_{12}O_3N_2$ = $C_7H_9O_2N_2.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Diimids mit Essigsäureanhydrid auf 155° (E.). — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 142—144°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Benzol.

3. *Amide der Säuren $C_{10}H_{16}O_5$ (*S. 1397—1398*).

1) * ***Derivate der Oxycamphersäuren,*** vgl. S. 381—383 (*S. 1397—1398*). * **Oxycampheraminsäure** $C_{10}H_{17}O_4N + H_2O$ = $OH.C_8H_{13}<{CO.NH_2 \atop CO_2H} + H_2O$ (*S. 1397*). — Schmilzt bei 155—156° (Auwers, Schnell, *B.* **26**, 1528), dabei in Camphansäureamid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als dieses Amid. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in heissem Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

* **Camphansäureamid** $C_{10}H_{15}O_3N$ = $NH_2.CO.C_8H_{13}<{CO \atop O}$ (*S. 1397, Z. 2 v. u.* [Oxycamphersäureimid]). *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine siedende Lösung von Bromcamphersäureanhydrid (S. 342) in $CHCl_3$ (Auwers, Schnell, *B.* **26**, 1527). — Unlöslich in Ligroïn.

Oxycamphermethylaminsäure $C_{11}H_{19}O_4N$ = $CO_2H.C_8H_{13}(OH).CO.NH.CH_3$. *B.* Bei 2 Minuten langem Kochen von Camphansäure-Methylamid (S. 786) mit 10%iger Kalilauge

(AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1529). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 156°, unter Zerfall in das Amid $C_{11}H_{17}O_3N$ und Wasser. Leicht löslich in heissem Wasser, mässig in Aether.

Camphansäure-Methylamid $C_{11}H_{17}O_3N = CH_3.NH.CO.C_8H_{13}<{CO \atop O}$. *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Bromcamphersäureanhydrid mit einer 30%igen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin (S. 596) (A., S., *B.* **26**, 1528). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 133°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

π-Brom-w-Camphansäureamid $C_{10}H_{14}O_3NBr = NH_2.CO.C_8H_{12}Br<{CO \atop O}$. *B.* Durch Digeriren von πw-Dibromcamphersäureanhydrid (S. 344) oder π-Brom-w-Camphansäuremethylester (S. 381) mit wässerigem Ammoniak (KIPPING, *Soc.* **75**, 142). — Durchsichtige Nadeln. Schmelzpunkt: 161—162°. Giebt beim Kochen mit conc. Salzsäure π-Bromcamphansäure.

Rechts-Trans-π-Camphansäureamid $C_{10}H_{15}O_3N = NH_2.CO.C_8H_{13}<{CO \atop O}$. *B.* Beim Stehen von π-Bromcamphersäuredimethylester (S. 344) mit conc. wässerigem Ammoniak (KIPPING, *Soc.* **69**, 936). — Kleine, glasglänzende, rhombische Oktaëder (POPE, *Soc.* **69**, 937; *Z. Kr.* **31**, 119). Schmelzp.: 107,5—108,5°. Destillirbar. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser.

P. * Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ (*S. 1398—1405*).

I. * Amide der Mesoxalsäure $C_3H_4O_6 = (OH)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 1398—1404*).

Mesoxal-Methylaminsäure $C_4H_5O_4N = HO_2C.CO.CO.NH.CH_3$ oder $(HO_2C)_2.C:N.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Allocaffursäure (Spl. zu Bd. III, S. 963) mit Barytwasser auf 40° (TORREY, *B.* **31**, 2161). — Syrup.

Mesoxalamidhydrazon $C_3H_6O_2N_4 = NH_2.N:C(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibrommalonamid (S. 763) mit Alkohol und Hydrazinhydrat (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1003). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung).

* **Mesoxalylharnstoff, Alloxan** $C_4H_2O_4N_2 = CO<{NH.CO \atop NH.CO}>CO$ (*S. 1398—1399*). *B.* Durch Behandlung von Harnsäure (S. 747) mit Jod (VITALI, *C.* **1898**, I, 665). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 721. Mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat entsteht Alloxansemicarbazid $C_5H_9O_6N_5$ (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

* **Methylalloxan** $C_5H_4O_4N_2 = CO<{N(CH_3).CO \atop NH\text{——}CO}>CO$ (*S. 1400*). *B.* Durch Einwirkung von $KClO_3$ + HCl auf ζ-Methylharnsäure (S. 749) (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2731). Durch vorsichtige Oxydation von Dimethylalloxantin (dargestellt aus Theobromin (Hptw. Bd. III, S. 954) durch HCl + $KClO_3$) mit verdünnter Salpetersäure (F., CLEMM, *B.* **30**, 3090). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 156° (unter Zersetzung). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 721.

* **Dimethylalloxan** $C_6H_6O_4N_2 + 2H_2O = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>C(OH)_2 + H_2O$ (*S. 1400*). *B.* Aus Dichlordimethylbarbitursäure (S. 766) bei längerem Kochen mit Wasser, rascher mit Alkalien oder Ag_2O (TECHOW, *B.* **27**, 2083). Durch Schmelzen der Dimethylnitrobarbitursäure (S. 766) (HOLLEMAN, *R.* **16**, 162). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 721. Liefert mit $NH_3O.HCl$ Dimethylviolursäure (S. 766). Mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat entsteht in der Kälte Dimethylalloxansemicarbazid; beim Kochen mit salzsaurem Semicarbazid und Wasser entsteht Anhydrodimethylalloxansemicarbazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

Additionsproduct mit Methylaminsulfit $C_6H_6O_4N_2 + (NH_2.CH_3)H_2SO_3$. *B.* Bei der Einwirkung von neutralem Methylaminsulfit auf Dimethylalloxan (E. FISCHER, *B.* **30**, 564). — Farblose Nadeln bezw. derbe Prismen aus wenig Wasser. Beim längeren Stehen seiner wässerigen Lösung oder leichter beim Erwärmen derselben auf 60—70° wandelt es sich in trimethylthionursaures Salz bezw. Trimethyluramil (S. 767) um.

Diäthylalloxan $C_8H_{10}O_4N_2 = CO<{N(C_2H_5).CO \atop N(C_2H_5).CO}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von Malonyldiäthylharnstoff (S. 767) mit Salpetersäure, welche ein wenig salpetrige Säure enthält, neben einer Verbindung $C_{16}H_{20}O_9N_6$ (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1820). Durch vorsichtige

Oxydation von Tetraäthylalloxantin (s. u.) mit Salpetersäure (S.). — Krystalle. Wird von H_2S zu Tetraäthylalloxantin reducirt.

Methyläthylalloxan $C_7H_8O_4N_2 = CO<{N(CH_3).CO \atop N(C_2H_5).CO}>CO$. *B.* Durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Aethyltheobromin (Hptw. Bd. III, S. 955) (Pommerehne, *C.* **1897** I, 284; *Ar.* **235**, 492). — Syrupartig. Giebt eine gut krystallisirende Kaliumdisulfitverbindung $C_7H_8O_4N_2.KHSO_3$.

* **Alloxantin** $C_8H_4O_7N_4 + 2H_2O$ (Ritthausen, *B.* **29**, 892) (*S. 1401—1402*). *V.* Zuweilen in kleiner Menge im Runkelrübensafte (Lippmann, *B.* **29**, 2653). — *B.* Aus Alloxan (S. 786) durch HJ (Vitati, *C.* **1898** I, 665). Beim Kochen von Convicin (Hptw. Bd. III, S. 952) mit Schwefelsäure (1 : 2) (Ritthausen, *B.* **29**, 894). — Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 720. Reaction auf Alloxantin: Ritthausen, *B.* **29**, 893.

* **Amalinsäure, Tetramethylalloxanthin** $C_{12}H_{14}O_8N_4 = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>C(OH)C(OH)<{CO.N(CH_3) \atop CO.N(CH_3)}>CO$ (*S. 1402*). *B.* Bei der Elektrolyse von Caffeïn (Hptw. Bd. III, S. 957) in schwefelsaurer Lösung (Pommerehne, *Ar.* **235**, 365). — *Darst.* Man oxydirt Caffeïn mit $KClO_3 + HCl$, leitet Luft durch und versetzt allmählich mit nicht überschüssigem salzsaurem Zinnchlorür (Andreasch, *M.* **16**, 19). — Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Dimethyldialursäure (S. 783). Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Dichlordimethylbarbitursäure (S. 766).

Tetraäthylalloxantin $C_{16}H_{22}O_8N_4 = CO<{N(C_2H_5).CO \atop N(C_2H_5).CO}>C(OH).C(OH)<{CO.N(C_2H_5) \atop CO.N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Bei der Reduction von Diäthylalloxan (s. o) mit H_2S (Sembritzki, *B.* **30**, 1821). — Glasglänzende Krystalle aus Wasser. Schmilzt gegen 162° unter Zersetzung; löslich unter theilweiser Zersetzung in 30—40 Thln. heissem Wasser. Wird von HNO_3 zu Diäthylalloxan oxydirt.

* **Murexoïn** $C_{12}H_{16}O_6N_6 = C_8(CH_3)_4O_6N_5.NH_4$ (?) (*S. 1403*). *B.* Beim Behandeln des aus Desoxyamalinsäure (s. u.) und Brom dargestellten Productes mit NH_3 (E. Fischer, Ach, *B.* **28**, 2477).

* **Desoxyamalinsäure** $C_{12}H_{14}O_6N_4 = CO<{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}>CH.CH<{CO.N(CH_3) \atop CO.N(CH_3)}>CO$ (*S. 1404*). *B.* Entsteht neben γ-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) beim Erhitzen auf 170° von 20 g Dimethylpseudoharnsäure (S. 752), gelöst in 60 g geschmolzener Oxalsäure (E. Fischer, Ach, *B.* **28**, 2476). Man extrahirt das Product mit Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug und wäscht den Rückstand mit Wasser. Destillirt in geringer Menge unzersetzt. Liefert mit Brom ein Bromderivat, das mit Ammoniak in Murexoïn (s. o.) übergeht. — $Na_2.C_{12}H_{12}O_6N_4$ (im Vacuum). Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol).

2. *Amide der Weinsäuren $C_4H_6O_6$ (*S. 1404*).

Formylracemursäure $C_6H_8O_7N_2 + H_2O = CHO.NH.CO.NH.CO.CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Aus Traubensäure (S. 399) und Formylharnstoff, wie Formylmalonursäure (S. 765) (Gorski, *B.* **29**, 2050). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 256° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether.

d-Methyltartrimid $C_5H_7O_4N = {OH.CH.CO \atop OH.CH.CO}>N.CH_3$. *B.* Entsteht neben Traubensäuremethylimid beim Erhitzen von Methylaminbitartrat (S. 597) auf 170° (Ladenburg, *B.* **29**, 2711). — Nadeln (aus Alkohol); rhombische (Herz, *B.* **29**, 2712) Säulen aus Wasser. Schmelzp.: 178°. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 17° 2,37 Thle. und 100 g Alkohol von 95% bei 19° 4,03 Thle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. $[\alpha]_D$: +133,69° in 9%iger, wässeriger Lösung; für die Lösung in absolutem Alkohol ist, bei c = 1,71, $[\alpha]_D$: 5,68°.

Traubensäuremethylimid $C_5H_7O_4N = {OH.CH.CO \atop OH.CH.CO}>N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 190° von saurem, traubensaurem Methylamin (S. 597) (Ladenburg, *B.* **29**, 2715; Wende, *B.* **29**, 2719). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in Wasser.

d-Aethyltartrimid $C_6H_9O_4N = C_4H_4O_4:N.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylaminbitartrat (Ladenburg, *B.* **29**, 2715). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 171—174°. Für die wässerige Lösung ist, bei c = 5,74, $[\alpha]_D$: 164,9°; bei c = 7,32, ist $[\alpha]_D$: 165,6°.

Traubensäureäthylimid $C_6H_9O_4N = C_4H_4O_4:N.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von saurem, traubensaurem Aethylamin (S. 601) auf 160—162° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Schmelzpunkt: 179°.

Traubensäurepropylimid $C_7H_{11}O_4N = C_4H_4O_4:N.C_3H_7$. Glasglänzende Nadeln (WENDE, *B.* **29**, 2720).

Q. * Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ (*S. 1405*).

1. * Amide der Säuren $C_6H_8O_6$ (*S. 1405*).

2) ***Carboxyglutarsäuretriamid*** $C_6H_{11}O_3N_3 = CH(CO.NH_2)_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Ester (S. 404) durch alkoholisches Ammoniak bei 110—120° (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 432). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 181°. In Wasser ziemlich löslich.

2. * Amide der Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ (*S. 1405*).

* Camphoronimidsäure $C_9H_{13}O_4N = CO_2H.C_6H_{11}<{CO \atop CO}>NH$ (*S. 1405 Z. 23—21 v. u.*). *B.* Beim Kochen des Ammonsalzes des Camphoronamidsäure-Monoäthylesters (s. u.) mit Kalilauge und Eindampfen des Productes mit Schwefelsäure (HESS, *B.* **28**, 2690). Das Ammonsalz entsteht bei 10-stdg. Erhitzen auf 125° der mit Ammoniak gesättigten, alkoholischen Lösung von Camphoronsäurediäthylester (S. 409), und bei 10-stdg. Erhitzen auf 140° der mit Ammoniak gesättigten Lösung von Anhydrocamphoronsäure (S. 409) in Benzol. — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Ammoniak und Camphoronsäure. — $NH_4.C_9H_{12}O_4N$. Grosse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

* Camphoronamidsäure-Monoäthylester $C_{11}H_{19}O_5N = C_6H_{11}(CO.NH_2)(CO_2.C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1405, Z. 14—10 v. u.*). *B.* Das Ammonsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Lösung von Camphoronsäurediäthylester (HESS, *B.* **28**, 2690; vgl. {HJELT, *B.* **13**, 798}). — Beim Kochen des Ammonsalzes mit Kalilauge und Eindampfen des Productes mit Schwefelsäure entsteht Camphoronimidsäure. Das Ammonsalz zerfällt beim Eindampfen mit $HCl + PtCl_4$ in Ammoniak und Camphoronsäure. — $NH_4.C_{11}H_{18}O_5N$.

Camphoronsäureamidimid $C_9H_{14}O_3N_2 = NH_2.CO.C_6H_{11}<{CO \atop CO}>NH$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei 20-stdg. Erhitzen auf 180° der mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Camphoronsäuretriäthylester (HESS, *B.* **28**, 2693). — Krystalle. Schmelzp.: 210—218°.

R. * Amide der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ (*S. 1405*).

2) ***Derivate der α-Carboxylglutaconsäure*** $C_6H_6O_6 = (CO_2H)_2C:CH.CH_2.CO_2H$ oder $CO_2H.CH:CH.CH(CO_2H)_2$. α-Cyan-α'-Carbonamid-Glutaconsäurediäthylester $C_{11}H_{14}O_5N_2 = (C_2H_5.CO_2)(NH_2.CO).C:CH.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ oder $C_2H_5.CO_2.C(CN):CH.CH(CO.NH_2)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus Dicyanglutaconsäureester (S. 687) durch Kochen mit Alkohol (ERRERA, *G.* **27** II., 393). — Weisse Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in allen Mitteln; zersetzt sich ohne zu schmelzen. Verliert selbst bei 160° kein Wasser.

Triamid der α-Cyan-α'-Carboxylglutaconsäure $C_7H_8O_3N_4 + {}^1/_2H_2O = (NH_2.CO)_3C_3H_2(CN) + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus Dicyanglutaconamid (S. 779) durch conc. Schwefelsäure (ERRERA, *G.* **27** II, 412). — Gelbe Krystalle aus Wasser. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol kaum löslich.

3) ***Derivat der Pseudoaconitsäure*** $C_6H_6O_6 = CO_2H.CH<{CH.CO_2H \atop CH.CO_2H}$. Dimethylestermonamid $C_8H_{11}O_5N = C_3H_3(CO_2.CH_3)_2.CO.NH_2$. *B.* Beim kurzen Stehen von trans-1,2,3-Trimethylentricarbonsäuretrimethylester (S. 416) mit alkoholischem Ammoniak (BUCHNER, WITTER, *A.* **284**, 223). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185°.

S. * Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_7$ (*S. 1405—1406*).

2) ***Galactonsäureamid*** $C_6H_{13}O_6N = C_5H_{11}O_5.CONH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen der unter Kühlung mit Ammoniak gesättigten Lösung von Pentaacetylgalactonsäureäthylester (S. 425) in absolutem Alkohol (KOHN, *M.* **16**, 341). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 172—173° (unter Zersetzung).

T. * Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$ (*S. 1406—1407*).

*** Amide der Citronensäure** $C_6H_8O_7$ (*S. 1406—1407*).

1) * **Citromonaminsäure** $C_6H_9O_6N$ = $OH.C_3H_4(CO_2H)_2.CONH_2$ (*S. 1406*). * **Citrazinsäure** $C_6H_5O_4N = CO_2H.C\lessdot{}^{CH:C(OH)}_{CH.C(OH)}\gtrdot N$ (*S. 1406*). *B.* Durch Schmelzen von Dichlorisonicotinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 147) mit Kali (Sell, Dootson, *Soc.* **71**, 1074). — Durch längeres Kochen mit PCl_5 bezw. einer Lösung von PCl_5 in $POCl_3$ entstehen die Chloride der Chloroxyisonicotinsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 154), Dichlorisonicotinsäure und Tetrachlorisonicotinsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 147) sowie Pentachlorpicolin (Spl. zu Bd. IV, (S., D., *Soc.* **71**, 1068). Liefert mit Diazobenzolchlorid + Natriumacetat einen Niederschlag $Na.C_{12}H_8O_4N_3$. Einwirkungsproducte von salpetriger Säure und Salpetersäure: s. u. Mit $CHCl_3$ und Natron entsteht 3-Methylalpyridindiol(2,6)-Carbonsäure(4) (Hptw. Bd. IV, S. 173, Nr. 4). — Salze (S., Easterfield, *Soc.* **63**, 1040): $NH_3.C_6H_5O_4N + H_2O$. — $2NH_3.C_6H_5O_4N + 2H_2O$. — $Na_2.C_6H_3O_4N$ (im Vacuum getrocknet). — $K_2.C_6H_3O_4N$ (bei 100°). Nadeln.

* **Amid, Dioxyisonicotinsäureamid** $C_6H_6O_3N_2$ = $NH_2.CO.C_5H_4O_2N$ (*S. 1406*). *Darst.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. getrocknete Citronensäure (S. 428) mit 3 Mol.-Gew. Harnstoff (S. 725) 1—2 Stunden lang auf 155—160°, löst das Product in Soda und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure (Sell, Easterfield, *Soc.* **63**, 1037). Aus Citrazinsäureester und conc. Ammoniak bei 120° (E., S., *Soc.* **65**, 29). — Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen Citrazinalkohol und Citrazinhydrobenzoïn (Hptw. Bd. IV, S. 127). Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° entsteht Aconitsäure (S. 414). — $NH_3.C_6H_6O_3N_2$. Kleine Nadeln (S., E.). — $Na.C_6H_5O_3N_2 + 2H_2O$. — $K.C_6H_5O_3N_2$. Nadeln (S., E.). — $Ba(C_6H_5O_3N_2)_2 + 6H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$. — Citrazinsaures Salz $C_6H_6O_3N_2.C_6H_5NO_4$. Nadeln (S., E.).

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}O_5N_2$ = $C_6H_4N_2O_3(C_2H_3O)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 183—185° (unter Zersetzung) (S., E.).

Trichlorcitrazinsäure $C_6H_2O_4NCl_3 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in in Wasser vertheilte Citrazinsäure (S., E., *Soc.* **63**, 1041). — Rhomboëder. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin scheidet sich ein rothes Pulver $C_{12}H_8ClO_4N_3 + C_6H_5.N_2H_3$ (?) aus.

* **Trichlorcitrazinsäureamid** $C_6H_3O_3N_2Cl_3$ = $NH_2.CO.C\lessdot{}^{CCl_2-CO}_{CCl:C(OH)}\gtrdot N$. (*S. 1406, Z. 3 v. u.*). *B.* Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol entsteht Chlorcitrazinamid-Phenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 726). Mit $(NH_4)_2S$ entsteht Dihydrodichlorhydroxycitrazinamid (s. u.).

Dihydrodichlorhydroxycitrazinsäureamid $C_6H_6O_4N_2Cl_2 + H_2O$ = $CO.NH_2.CH\lessdot{}^{CCl_2 \quad CO}_{CH(OH).C(OH)}\gtrdot N + H_2O$. *B.* Das Ammonsalz entsteht beim Einleiten von H_2S in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trichlorcitrazinamid (s. o.) (Ruhemann, Orton, *B.* **27**, 3450). — Nadeln. Zersetzt sich bei 98°. Unbeständig. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{24}H_{21}O_3N_7$. — $C_6H_6O_4N_2Cl_2.NH_3$. Nadeln. — Anilinsalz $C_6H_6O_4N_2Cl_2.C_6H_5NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 135°.

Tribromcitrazinsäure $C_6H_2O_4NBr_3 + H_2O$. Krystalle (Sell, Easterfield, *Soc.* **63**, 1042).

β-Nitrosocitrazinsäure $C_6H_4O_5N_2 + H_2O = CO_2H.C\lessdot{}^{CH_2 \quad CO}_{C(NO):C.OH}\gtrdot N + H_2O$? (S., E., *Soc.* **75**, 507). *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 10 g Citrazinsäure und 50 ccm Wasser (S., E., *Soc.* **63**, 1046). — Unbeständige Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (und auch durch H_2S) in CO_2 und Tetrahydroxydioxy-Dipyridyl (s. u.).

Acetyl-β-Nitrosocitrazinsäure $C_8H_6O_6N_2$ = $CO_2H.C\lessdot{}^{CH_2 \quad\quad CO}_{C(NO).C(OC_2H_3O)}\gtrdot N$. *B.* Nitrosocitrazinsäure wird mit Acetylchlorid und etwas Essigsäureanhydrid gekocht (S., Jackson, *Soc.* **75**, 513). — Grau-weisse Krystalle. Explosiv.

Dinitrosodihydroxydioxy-β-β′-Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_4O_{10}N_4$ =

```
   CO2H   CO2H
NO/  \  -/  \NO
  |   |  |   |
OH\  /O.O\  /OH
    N       N
```

? *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man Citrazinsäure mit

überschüssigem KNO_2 versetzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, langsam bis zum Kochen erhitzt und dann abkühlt (S., EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1045). — *Darst.* Durch Oxydation der Nitrosocitrazinsäure mit Salpetersäure (S., JACKSON, *Soc.* **75**, 514). — Schwefelgelbe, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether und Salzsäure.

Hydroxylaminsalz $C_{12}H_4O_{10}N_4.2NH_3O$. Goldgelbe Nadeln. — $K_2.C_{12}H_2O_{10}N_4$. Citronengelbe Krystalle. — $Ag_2.C_{12}H_2O_{10}N_4 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln, erhalten aus dem Kaliumsalz (gelöst in verdünnter Salpetersäure) und $AgNO_3$. — $Ag_4.C_{12}O_{10}N_4$. Schwefelgelber Niederschlag, erhalten aus $K_2.C_{12}H_2O_{10}N_4$ und Silberacetat.

Tetrahydroxydioxy-β-β'-Dipyridyl $C_{10}H_6O_6N_2 + 2H_2O$ = [Strukturformel: zwei Pyridinringe mit OH, OH, O.O, OH, OH, N, N] $+ 2H_2O$?

B. Man versetzt 2 Mol.-Gew. Citrazinsäure mit der verdünnten Lösung von 1 Mol.-Gew. KNO_2, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und erwärmt (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1044). Entsteht auch beim Erwärmen der Dinitrosodihydroxydioxydipyridyldicarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure (S., E.). Durch Reduction von Nitrosocitrazinsäure oder von Dinitrosodihydroxydioxy-β-β'-Dipyridyldicarbonsäure (S., JACKSON, *Soc.* **75**, 514). — Broncegrünes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Beim Kochen mit HJ + Phosphor wird eine Säure $C_{10}H_{14}O_8$ (Diglutarsäure) gebildet.

Benzoylverbindung $C_{38}H_{22}O_{10}N_2 = C_{10}H_2N_2O_6(CO.C_6H_5)_4$. Dunkelbraune Platten. Schwer löslich in allen Solventien (S., J., *Soc.* **75**, 515).

Dichlordihydroxy-β-β'-Dipyridylenoxyd $C_{10}H_4O_3N_2Cl_2$ = Cl—C:CH.C—C.CH:C.Cl / HO.C:N C.O.C N:C.OH.

Darst. Tetrahydroxydioxydipyridyl wird mit Chlorsulfonsäure auf 100° erhitzt und in 50%ige Essigsäure gegossen (S., J., *Soc.* **75**, 517). — Weisse, feine Nadeln aus Eisessig. Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Na-Salz $C_{10}H_2Cl_2N_2O_3Na_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. — Acetylverbindung $C_{10}H_2N_2Cl_2O_3(CO.CH_3)_2$. Weisse Krystalle. — Benzoylverbindung $C_{10}H_2N_2Cl_2O_3(CO.C_6H_5)_2$. Weisse Nadeln.

Dihydroxy-ββ'-Dipyridyldi-p-Chinon $C_{10}H_4O_6N_2$ = OH.C.CO.CH CH.CO.C.OH / N.CO.C C.CO.N.

B. Beim Behandeln von Tetrahydroxydioxydipyridyl mit Salpetersäure (S., J., *Soc.* **75**, 516). — Goldgelb. — Dioxim $C_{10}H_4O_4N_2(NOH)_2$. Blutrot. — Semicarbazon $C_{10}H_4O_4N_2(N_3H_3CO)_2$. Grüngelbe Flocken.

Hexahydroxy-ββ'-Dipyridyl $C_{10}H_8O_6N_2$ = HOC:CH.C———C.CH:COH / HOC=N.COH HOC.N=COH. *B.* Das Hydrojodid scheidet sich aus bei 29-stdg. Stehen von Tetrahydroxydioxydipyridyl mit rauchender Jodwasserstoffsäure (S., EASTERFIELD, *Soc.* **65**, 830). Beim Behandeln von Tetrahydroxydioxydipyridyl mit Zinnchlorür und Salzsäure (S., JACKSON, *Soc.* **75**, 516). — Nadeln. — $C_{10}H_8O_6N_2.2HJ + H_2O$. Krystalle. Verliert beim Versetzen mit Wasser alle Säure.

Hexabenzoylverbindung $C_{10}H_2N_2O_6(CO.C_6H_5)_6$. Weiss, krystallinisch. Schmelzpunkt 185° (S., J.).

Nitrodioxydiketopyridin $C_5H_2O_6N_2 + 3H_2O$ = C(NO₂):C(OH) / OH.C:N.CO.CO $+ 3H_2O$? *B.* Man trägt allmählich 10 g Citrazinsäure in 30 cm Salpetersäure (D: 1,42), die im Kältegemisch steht, ein, lässt 1 Tag bei 0° stehen, saugt dann die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit Aether, löst sie in Wasser und fällt durch conc. Salzsäure (S., EASTERFIELD, *Soc.* **65**, 832). — Rhomboëder. Explodirt oberhalb 200°. Unlöslich in Aether. Starke, zweibasische Säure. — $Na.C_5HO_6N_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $K.C_5HO_6N_2 + 3H_2O$. — $Ag.C_5HO_6N_2 + H_2O$. Citronengelbe Schuppen, aus der Säure und $AgNO_3$. — $Ag_2.C_5O_6N_2$. Dunkelgelber, krystallinischer, explosiver Niederschlag.

Aminodioxydiketopyridin $C_5H_4O_4N_2 + 2H_2O$ = C(NH₂):C(OH) / OH.C:N.CO.CO $+ 2H_2O$?

B. Aus Nitrodioxydiketopyridin mit Zinkstaub und Essigsäure (S., E., *Soc.* **65**, 833). — Gelbe Rhomboëder.

Dinitrocitrazinsäure $C_6H_3O_8N_3 + 2H_2O = CO_2H.C{<}^{C(NO_2).C(OH)}_{C(NO_2):C(OH)}{>}N + 2H_2O$.

B. Entsteht neben Nitrodioxydiketopyridin bei 24-stdg. Stehen einer Lösung von 10 g

Citrazinsäure in 30 ccm (im Kältegemisch befindlicher) Salpetersäure (D: 1,42) (S., E., *Soc.* **65**, 833). Das erhaltene Product giebt an Aether Dinitrocitrazinsäure ab. — Hellgelbe Nadeln. Verpufft bei 115—120°. Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Sulfocitrazinsäure $C_{10}H_6O_{16}N_2S_3$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Erwärmen auf 110—120° von 1 g Citrazinsäure mit 5 ccm rauchender Schwefelsäure (S., E., *Soc.* **65**, 834). — $Na_6.C_{10}O_{16}N_2S_3 + 10H_2O$. Wenig löslich. Nadeln. — $K_6.\bar{A}$. — $Ag_6.\bar{A}$.

T *a*. Amid einer Säure $C_nH_{2n-6}O_7$.

Triamid der Acetotricarballylsäure $C_8H_{13}O_4N_3 = CH_3.CO.CH(CONH_2).CH(CONH_2).CH_2(CONH_2)$. *B.* Aus der Lösung des entsprechenden Triäthylesters (S. 431) in conc. wässerigen Ammoniak scheiden sich die Krystalle des Amids ab (Ruhemann, Browning, *Soc.* **73**, 728). — Farblose Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 248° (unter Gasentwickelung).

U. *Amide der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff (*S. 1407—1408*).

2. *Derivate der Dioxyweinsäure, Dioxobernsteinsäure $C_4H_6O_8 = CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$ (*S. 1407*).

Harnstoffderivate der Dioxobernsteinsäue.

Monoureïndioxybernsteinsäure $C_5H_6O_7N_2 = \begin{matrix} CO_2H.C(OH)\cdot C(OH).CO_2H \\ NH.CO.NH \end{matrix}$. **Dimethylester** $C_7H_{10}O_7N_2 = C_5H_4N_2O_7(CH_3)_2$. *B.* Aus Harnstoff und Dioxobernsteinsäuremethylester in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Geisenheimer, Anschütz, *A.* **306**, 63). — Rhombische Krystalle (Monke) aus Methylalkohol. Schmelzp.: 179—180° (unter Zersetzung). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht in geringer Menge Parabansäure.

Diäthylester $C_9H_{14}O_7N_2 = C_5H_4N_2O_7(C_2H_5)_2$. *B.* 6 g Harnstoff werden in 18 g Eisessig gelöst und zu der lauwarmen Lösung 20,2 g Dioxobernsteinsäureester gegeben. Dann wird 6 Stunden lang auf 70° erwärmt (G., A., *A.* **306**, 43). — Rhombische Krystalle (Monke) aus Wasser. Schmelzp.: 164—165° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Aether und Chloroform.

Monureïndimethoxybernsteinsäure-Dimethylester $C_9H_{14}O_7N_2 = \begin{matrix} CH_3.CO_2.C(OCH_3).C(OCH_3).CO_2CH_3 \\ NH.CO.NH \end{matrix}$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des Diureïnbernsteinsäureesters (s. u.) aus Dioxobernsteinsäuredimethylester, Harnstoff und methylalkoholischer Salzsäure (G., A., *A.*, **306**, 66). — Weisse Krusten aus Chloroform. Schmelzpunkt: 200—201° unter Zersetzung.

Monureïndiäthoxybernsteinsäurediäthylester $C_{13}H_{22}O_7N_2 = \begin{matrix} C_2H_5.CO_2.C(OC_2H_5)C.(OC_2H_5).CO_2C_2H_5 \\ NH.CO\ NH \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Monoureïndioxybernsteinsäureester mit alkoholischer Salzsäure (G., A., *A.* **306**, 50). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 187—188° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether und Petroleumäther.

Monureïndiacetdioxybernsteinsäureäthylester $C_{13}H_{18}O_9N_2 = \begin{matrix} C_2H_5.O_2C.C(O.CO.CH_3).C(O.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 \\ NH.CO——NH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen des Monoureïndioxybernsteinsäureesters mit Eisessig und Acetylchlorid (G., A., *A.* **306**, 48). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Aether.

Verbindung $C_9H_{12}O_5N_2 = \begin{matrix} C_2H_5.O_2C.C \quad C.CO_2.C_2H_5 \\ NH.CO.NH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_2H_5.O_2C.C \cdot CH.CO_2.C_2H_5 \\ N.CO.NH \end{matrix}$. *B.* Aus Monureïndioxybernsteinsäureester oder Monureïndiäthoxybernsteinsäureester und PCl_3 (G., A., *A.* **306**, 56). — Gelblich weisse Nädelchen aus Aceton. Schmelzp.: 200° bis 201°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

Monureïndioxysuccinamid $C_5H_8O_5N_4 = \begin{matrix} NH_2.CO.C(OH).C(OH).CO.NH_2 \\ NH.CO.NH \end{matrix}$. *B.* Aus Monureïndioxybernsteinsäureester durch Ammoniak in Alkohol (G., A., *A.* **306**, 49). — Weisses Pulver. Zersetzt sich bei 179°. Löslich in heissem Wasser.

Monureïndiaminosuccinamid $C_5H_{10}O_3N_6$ = $NH_2.CO.C(NH_2).C(NH_2).CO.NH_2$ / $HN.CO.NH$. *B.* Durch längere Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monureïndiäthoxybernsteinsäureester bei gewöhnlicher Temperatur (G., A., *A.* **306**, 55). — Weisse Krystallwarzen. Schmilzt noch nicht bei 290°.

Diureïnbernsteinsäure $C_6H_6O_6N_4$ = $CO_2H.C(NH.CO.NH)_2C.CO_2H$. *Darst.* Der aus der Lösung des Ammonsalzes (s. u.) mit Bleiacetat fallende Niederschlag wird mit H_2S zersetzt (G., A., *A.* **306**, 60). — Krystallaggregate aus heissem Wasser. Zersetzt sich bei 183—184°. — $(NH_4)_2.C_6H_4O_6N_4 + 2H_2O$. *B.* Man trägt in die heisse, wässerige Lösung des Diäthylesters Ammoniumcarbonat ein, dampft ein und fällt mit Alkohol. Rhombische Kryställchen (+ $1H_2O$) aus Wasser. — $Ag_2.C_6H_4O_6N_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{10}O_6N_4$ = $C_6H_4N_4O_6(CH_3)_2$. *B.* Bei wiederholtem Eindampfen von Dioxobernsteinsäuremethylester mit salzsäurehaltiger, methylalkoholischer Harnstofflösung (G., A., *A.* **306**, 68). — Kleine Nadeln aus heissem Wasser. Zersetzt sich gegen 280°.

*Diäthylester, Dioxyweinsäurediäthylesterdicarbamid $C_{10}H_{14}O_6N_4$ = $C_6H_4N_4O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 1407, Z. 24—21 v. u.*). *B.* Entsteht direct aus Dioxobernsteinsäureäthylester durch Behandlung mit Harnstoff in alkoholischer Lösung nur bei Gegenwart von Salzsäure (G., A., *A.* **306**, 42). Aus Monoureïndioxybernsteinsäurediäthylester durch Erwärmen mit Harnstoff und salzsäurehaltigem Alkohol auf 100° (G., A.). — Löslich in 30 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig. Färbt sich bei 240° gelb. Zersetzt sich bei 268—269°.

Monomethyldiureïnbernsteinsäurediäthylester $C_{11}H_{16}O_6N_4$ = $C_2H_5.O_2C.C(NH.CO.N(CH_3))(NH.CO.NH)C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch öfteres Eindampfen einer salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung von Monureïndiäthoxybernsteinsäureester mit Methylharnstoff (G., A., *A.* **306**, 68). — Warzen oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 248—249° unter Zersetzung.

Verbindung $C_9H_{14}O_6N_2S$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Thioharnstoff und Dioxobernsteinsäureester (G., A., *A.* **306**, 69). — Weisse, rhombische Kryställchen (MONKE) aus Essigester. Schmelzp.: 150—151° unter Zersetzung.

S. 1407, Z. 2 v. u. statt: $NH_2.CO.CH(OH.CH)—CH(OH).CO.NH_2$ (mit —O— Brücke) *lies:* $NH_2.CO.CH(OH).CH(OH)$ … $NH_2.CO.\dot{C}H.O.\dot{C}H.CO.NH_2$ (OH.CH.CH.OH).

5a. Derivat der Propantetracarbonsäure $C_7H_8O_8 = CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$.

Diaminoimid der Propantetracarbonsäure $C_7H_9O_4N_3$ = $NH<\begin{matrix}CO.CH.CH_2.CO.NH_2\\CO.CH.CO.NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Propantetracarbonsäureester (S. 440) durch Ammoniak (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1007). — Farblose Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 237—238°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser.

6. *Amide der Säuren $C_8H_{10}O_8$ (*S. 1408*).

2) ***Derivate der Butantetracarbonsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Butantetracarbondiamidsäure $C_8H_{12}O_6N_2 = C_4H_6(CO.NH_2)_2.(CO_2H)_2$. a) ***Derivat der α-Säure.*** *B.* Aus dem Diäthylester der α-Butantetracarbonsäure (S. 440) und conc. wässerigem Ammoniak (AUWERS, BREDT, *B.* **28**, 887). — Lanzettförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 169° (unter Gasentwickelung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen entsteht das Diimid.

b) ***Derivat der β-Säure.*** Dünne Tafeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 181° (dabei in Wasser und Butantetracarbonsäurediimid zerfallend). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Diimid $C_8H_8O_4N_2 = C_4H_6\left(\begin{matrix}.CO\\.CO\end{matrix}>NH\right)_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 190° von α- oder β-Butantetracarbondiamidsäure (s. o.) (AUWERS, BREDT, *B.* **28**, 885). Entsteht neben dem Tetramid (S. 792) beim Erhitzen von α- oder β-Butantetracarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 140° (A., B.). — Mikroskopische Blättchen oder breite Nadeln. Verkohlt gegen 320°, ohne zu schmelzen. Löslich in siedendem Wasser und siedendem Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol u. s. w.

β-Butantetracarbonsäuretetramid $C_8H_{14}O_4N_4 = NH_2.CO.CH_2.CH(CO.NH_2).CH(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Entsteht neben dem Diimid beim Erhitzen auf 140° von β-Butantetracarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak (AUWERS, BREDT, *B.* **28**, 883). Bei 1- bis 2-tägigem Stehen bei 55° von 1 g β-Butantetracarbonsäuremethylester mit 3—4 ccm Ammoniak (A., B.). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 280° und verkohlt bei ca. 310°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

3) ***β-Methylpropantetracarbonsäuretetramid*** $C_8H_{14}O_4N_4 = (NH_2.CO)_2CH.C(CH_3)(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Methyl-$\alpha\beta$-Dicarboxylglutarsäureäthylester (S. 441) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 246). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 270° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol.

7. Derivat einer Propentetracarbonsäure $C_7H_6O_8 = (CO_2H)_2CH.CH:C(CO_2H)_2$.

Verbindung $C_{17}H_{27}O_7N = (CO_2.C_2H_5)_2CH.CH:C[CO.N(C_2H_5)_2].CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Aus 6-Aethoxycumalin-3,5-Dicarbonsäureester (S. 445) und Diäthylamin (S. 602), gelöst in Aether (HAUSSMANN, *A.* **285**, 101). — Gelbes Oel.

Verbindung $C_{18}H_{27}O_5N = (CO_2.C_2H_5).C\begin{smallmatrix} \diagup C(O.C_2H_5).N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown CH:CH.CO_2.C_2H_5 \end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht neben Isaconitsäureester (S. 415) beim Schütteln von 67 g 6-Aethoxycumalin-3,5-Dicarbonsäureester mit 315 ccm wässeriger Diäthylaminlösung von 2% (HAUSSMANN, *A.* **285**, 99). — Rothbraunes Oel.

V. Derivate einer Säure mit zehn Atomen Sauerstoff.

Propanpentacarbonsäuretriamidimid $C_8H_{10}O_5N_4 = NH\begin{smallmatrix} \diagup CO.CH.CO.NH_2 \\ \quad\quad\cdot \\ \diagdown CO.CH.CH(CO.NH_2)_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Durch längere (8—10 tägige) Einwirkung von wässerigem, conc. Ammoniak auf Propanpentacarbonsäureäthylester (S. 448) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 247). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212° (unter Zersetzung). Leicht löslich in kochendem Wasser.

XXXXV. *Säurenitrile (Cyanide) (*S. 1408—1482*).

A. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 1408—1468*).

Bildungsweisen: Bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali auf Alkyldichloramine (S. 595) (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 343): $C_4H_9.CH_2.NCl_2 + 2KOH = C_4H_9.CN + 2KCl + 2H_2O$. — Durch Erhitzen von Phospham mit Fettsäuren: $PN_2H + 2R.CO.OH = H_3PO_4 + 2R.CN$ (VIDAL, D.R.P. 101391; *C.* **1899** I, 960).

Nitrile von Amidoxylsäuren entstehen durch directe Anlagerung von wasserfreier Blausäure an Aldoxime und Ketoxime (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1545): $C_2H_5.CH:N.OH + HCN = C_2H_5.CH(NH.OH).CN$. Diese Nitrile lösen sich in rauchender Salzsäure, dabei in die entsprechenden Säuren übergehend. Sie lösen sich in Vitriolöl, wobei aber sofort das Amid einer Isonitrososäure entsteht: $C_2H_5.CH(NH.OH).CN + H_2SO_4 = C_2H_5.C(:N.OH).CO.NH_2 + SO_2 + H_2O$.

Einfache Nitrile (nicht substituirte Nitrile) verbinden sich in salzsaurer Lösung mit *Kupferchlorür* unter Bildung von krystallinischen Verbindungen, welche durch Einwirkung von viel H_2O, von Alkali, von Eisenchlorid oder von H_2S unter Rückbildung des betreffenden Nitrils zersetzt werden (geeignet zur Abscheidung der Nitrile) (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 785).

Fettsäurenitrile und Fettsäuren reagiren in *Gegenwart von Chlorwasserstoff* nach der Gleichung: $R.CN + R_I.CO.OH + HCl = R.CO.NH_2.HCl + R_I.CO.Cl$ (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 251).

I. *Ameisensäurenitril (*S. 1409—1454*).

* **Cyanwasserstoff, Formonitril, Blausäure HCN** (*S. 1409—1412*). Zur Constitution vgl. auch: KIESERITZKY, *Ph. Ch.* **28**, 406. *B.* Durch Erhitzen von Phospham mit Ameisensäure (S. 140) auf 150—200° (VIDAL, D.R.P. 101391; *C.* **1899** I, 960). Durch Verpuffen eines Gemisches von Acetylen (S. 21) und Stickoxyd mittels des elektrischen Funkens (HUNLINGTON, D.R.P. 93852; *C.* **1897** II, 1166). Durch Behandlung von Sulfocyaniden mit warmer, verdünnter Salpetersäure (UNITED ALKALI COMP., D.R.P. 97896; *C.* **1898** II, 837).

Beim Schmelzen von Natriumacetat mit Natriumnitrit entstehen HCN und NaCN (KERP, *B.* **30**, 610). — Darstellung von wasserfreier Blausäure durch Zutropfen einer kalten Mischung gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser zu Cyankalium-Stücken: WADE, PANTING, *Soc.* **73**, 255. — Bildung und Darstellung von Cyaniden s. u.: Cyanmetalle. — Thermochemische Untersuchung über die Bildungswärme von Cyanverbindungen: VARET, *Bl.* [3] **15**, 207.

Reine, über P_2O_5 entwässerte Blausäure schmilzt bei -10^0 bis -12^0 und siedet bei $25{,}2^0$ (NEF, *A.* **287**, 327). Sie ist haltbar.

S. 1410, Z. 13 v. o. statt: „(von $+14^0$ bis -9^0)" lies: „(bis zu $9{,}7^0$, wenn die Anfangstemperatur 14^0 ist)".

{Beim Erhitzen von wässeriger Blausäure mit etwas Essigsäure ..... Xanthin ..... Methylxanthin ..... u. a. Körper (GAUTIER, *Bl.* **42**, 142)} (*S. 1410, Z. 17—15 v. u.*) vgl. dagegen: E. FISCHER, *B.* **30**, 3131. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 190° entsteht Diacetyldicyanid (S. 814). Cyanwasserstoff liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin Benzoylcyanid und Dibenzoyldicyanid (Hptw. Bd. II, S. 1156—1157 u. Spl. dazu) (CLAISEN, *B.* **31**, 1024).

*Quantitative Bestimmung der Blausäure. {Durch Fällen mit Silberlösung ..... Filter}. Besser ist es, den Niederschlag als Silber zu wägen (ROSE; vgl. GREGOR, *Fr.* **33**, 34).

*Volumetrisch nach LIEBIG (*A.* **77**, 102). Bei dieser Methode wendet man an Stelle von NaCl besser KJ an (DENIGÈS, *A. ch.* [7] **6**, 384; SHARWOOD, *Am. Soc.* **19**, 400).

Volumetrische Bestimmung nach der Rhodanmethode. Man versetzt die Blausäurelösung mit Ammoniak, setzt überschüssige $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung hinzu, säuert mit verdünnter Salpetersäure an und titrirt im Filtrate das überschüssige Silber mit Rhodanammoniumlösung (GREGOR, *Fr.* **33**, 45).

*Sesquihydrochlorid der Blausäure 2HCN.3HCl (*S. 1411*) ist salzsaures Dichlormethylformamidin ($HN:CH.NH.CHCl_2$).HCl (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1770). Ist im verschlossenen Gefäss über Schwefelsäure gut haltbar. Reagirt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von $AlCl_3$ lebhaft unter Bildung von Diarylmethyl-Formamidinen. Liefert mit Dimethylanilin Hexamethylleukanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1195).

*Verbindungen von Blausäure mit Chloriden (*S. 1411*). $AlCl_3$.2CNH. Mikroskopische Krystalle, erhalten durch Eintragen von $AlCl_3$ in wasserfreie Blausäure bei 0° (PERRIER, *C. r.* **120**, 1423). Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. — $AlCl_3$.CNH. Krystallpulver, erhalten durch Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus HCN und CS_2 (P.). — Cu_2Cl_2.HCN + $2H_2O$. Farblose, an der Luft leicht oxydirbare Krystalle (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 786).

*Cyanmetalle (*S. 1412—1433*). *B.* Alkalicyanide entstehen durch Glühen eines Gemisches von Alkalicarbonat und Zink im NH_3-Strom (HOOD, SALOMON, D.R.P. 87613; *B.* **29** Ref., 722). Zur Herstellung von Alkalicyaniden mittels des Stickstoffs der Luft aus mit metallischem Eisen und Kohle versetzten geschmolzenen Alkalien (V. ADLER, D.R.P. 12351, 18945, 24334, 32334) vgl.: TÄUBER, *B.* **32**, 3152. Cyanide entstehen aus den Carbiden der Alkalien oder alkalischen Erden (S. 23) durch Erhitzen in einem Strom von Stickstoff und Wasserdampf oder in einem Strom von trockenem Ammoniak bezw. Stickoxyd (CARO, FRANK, D.R.P. 88363, 92587; *B.* **29** Ref., 816; *C.* **1897** II, 654). Durch Erhitzen der Lösung von Rhodaniden (S. 720) mit Eisenfeile bei Gegenwart von $FeCl_2$ (CONROY, *C.* **1898** I, 917). Durch 2—3-stdg Erhitzen von 15 g neutralem Kupferacetat mit 30 g Ammoniak (von 21° Be.) entsteht Kupfercyanür (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 261). Vgl. ferner unten: Ammoniumcyanid und Kaliumcyanid.

Die bei Rothgluth beständigen Cyanide von Ba, Ca, Sr, Mg, K und Na reagiren mit Magnesium bei Rothgluth unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Magnesiumnitrid und Metallcarbid. Die bei Rothglut unbeständigen Cyanide geben unter Explosion Magnesiumnitrid, Metall und Kohle (EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 1).

Thermochemische Verhältnisse der Doppelcyanide: BERTHELOT, *C. r.* **128**, 630. Einwirkung von H_2S und von Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide: B., *C. r.* **128**, 706.

*Ammoniumcyanid NH_4.CN (*S. 1413*). *B.* Beim Leiten eines Gemenges von NH_3, H und N über Kohle, welche auf 1100° erhitzt ist. 70% des entstehenden Cyans bilden sich auf Kosten des freien Stickstoffs, wenn das Gasgemenge in dem folgenden Verhältniss gemischt ist: $NH_3 = {}^1/_{26}$ des Gemisches von 1N:10H (LANCE, *C. r.* **124**, 819; vgl. LANCE, DE BOURGADE, D.R.P. 100775; *C.* **1899** I, 766).

Kaliumcyanid KCN (*S. 1413—1414*). *B.* Durch Erhitzen von Phospham PN_2H mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von Kohle (VIDAL, D.R.P. 95340; *C.* **1898** I, 542). Borstickstoff, erhalten durch Glühen von Borax mit Salmiak, wird mit K_2CO_3 und Kien-

russ gemengt und auf Dunkelrothglut erhitzt (Moïse, D.R.P. 91708; *C.* **1897** II, 156). Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Rhodankalium (S. 720) bei Gegenwart von 1—2% Aetzkali (Lüttke, D.R.P. 89607; *B.* **29** Ref., 1197). — Cyankalium kann man von Verunreinigungen, wie Sulfiden, Carbonaten, durch Verschmelzen mit Zinkcyanid befreien (Crowther, D.R.P. 83320; *B.* **28** Ref., 950).

Beim 3-stdg. Erhitzen mit Normalkali (1 Mol.-Gew.) auf 100° werden nur 14% des Salzes verseift (E. Fischer, *B.* **31**, 3276). Beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von KCN in wässerigem Alkohol entstehen CNCl (S. 799), Cyaniminokohlensäureäthyläther und Diiminooxaläthyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1490) (Nef, *A.* **287**, 296).

Nachweis kleiner Mengen KCNO im KCN: Schneider, *B.* **28**, 1540.

$KCN + KNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Kurze Prismen (Hofmann, *Z. a. Ch.* **10**, 260). Explodirt heftig bei 400—500°, aber nicht durch Schlag. — Verbindungen mit Quecksilberhaloïden — $HgCl_2.2KCN$ und $HgBr_2.2KCN$ — vgl.: Harth, *Z. a. Ch.* **14**, 346, 349. — Chromtetroxydcyankalium $CrO_4.3KCN$. *B.* 5 g krystallisirtes Chromtetroxydammoniak $CrO_4.3NH_3$ (1 Mol.-Gew.) und 6 g reines KCN (3 Mol.-Gew.) werden mit 30 ccm Wasser auf ca. 60° erwärmt; die entstandene braunrothe Lösung wird abfiltrirt und unter Rühren mit Alkohol versetzt (Wiede, *B.* **32**, 379). — Monoklin-prismatische Krystalle (Zirngiebl), im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden rubinroth. Aeusserst explosiv. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in anderen Solventien. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme unter Reduction zu Chromsulfat; in der Kälte wird Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, welche von Aether mit violetter Farbe gelöst wird. — $MoO_2.4KCN.NH_3O + H_2O$. Violette Schuppen, monokline Krystalle, erhalten aus Molybdänsäure, Kalilauge und $NH_3O.HCl$ (Heide, Hofmann, *Z. a. Ch.* **12**, 282). Die wässerige Lösung ist roth gefärbt. — $MoO_2.4KCN + 10H_2O$. Rothe Federfahnen oder grosse, trimetrische Tafeln, erhalten aus MoO_2, KCN und Kalilauge (H., H., *Z. a. Ch.* **12**, 285). Die wässerige Lösung ist blau gefärbt. Wird durch Kalilauge nicht zersetzt. — $Mo_2S_3.6KCN + 5H_2O$. Seideglänzende, grüne Nädelchen, erhalten durch Fällen einer Lösung von MoS_2 in KCN mit Alkohol (H., H.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mo_2SO(CN)_2.4KCN + 4H_2O$. Beim Verdunsten der Lösung von MoS_2 in KCN im Vacuum. Rothbraune Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Beim Stehen dieses Salzes in der Mutterlauge bildet sich das Salz $Mo_3S_4(CN)_3.5KCN + 7H_2O$. Lange, schwarze Tafeln.

S. 1414, Z. 19 v. u. statt: „Bl. 49, 631“ lies: „A. ch. [7] *10, 6“.*

*Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ (*S. 1414—1416*). Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in wässeriger Lösung, gerichtlich-chemischer Nachweis: Prussia, *G.* **28** II, 113. — Bildungswärme der Doppelsalze: Varet, *A. ch.* [7], **8**, 243.

* $NH_4Cl.Hg(CN)_2 = NH_4.CN + HgCl.CN$ (?) (*S. 1415, Z. 26 v. o.*) ist $2Hg(CN)_2 + 2NH_4Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$ (V., *A. ch.* [7] **8**, 259). — $Hg(CN)_2 + NH_4Br + H_2O$ (V., *A. ch.* [7] **8**, 251). — $2Hg(CN)_2 + 2NH_4J + \frac{1}{2}H_2O = Hg(CN)_2 + 2NH_4.CN + HgJ_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln (V., *A. ch.* [7] **8**, 244). — $OHg_2H_2N.CN$ (Cyanid der Millon-schen Base). Hellgelbe, sehr lichtempfindliche Nädelchen (K. A. Hofmann, Marburg, *Z. a. Ch.* **23**, 130). — * $NaCl + Hg(CN)_2$ (*Z. 25 v. u.*) ist $2Hg(CN)_2 + 2NaCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ (Varet). — * $NaBr + Hg(CN)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (*Z. 24 v. u.*). Hält $2H_2O$ (V.). — * $NaJ + Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (*Z. 24 v. u.*) $= Hg(CN_2) + 2NaCN + HgJ_2 + 4H_2O$ (V., *A. ch.* [7] **8**, 243). — $Hg(CN)_2 + 2KCl$ und $Hg(CN)_2 + 2KBr$ (Harth, *Z. a. Ch.* **14**, 348, 351). — * $KJ + Hg(CN)_2$ (*Z. 19 v. u.*). Entspricht der Formel $Hg(CN)_2 + 2KCN + HgJ_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (Varet). — * $MgCl_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (statt $2H_2O$) (*Z. 6 v. u.*). — * $CaBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (*Z. 3 v. u.*). Hält $7H_2O$ (V.). — * $CaJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (*Z. 3 v. u.*) $= Hg(CN)_2 + Ca(CN)_2 + HgJ_2 + 7H_2O$ (V., *A. ch.* [7] **8**, 247). — * $SrJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (*Z. 1 v. u.*) $= Hg(CN)_2 + Sr(CN_2) + HgJ_2 + 7H_2O$ (V.). — * $BaCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (*S. 1416, Z. 1 v. o.*). Hält $5H_2O$ (V.). — * $BaBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (*Z. 3 v. o.*). Hält $7H_2O$ (V.). — * $BaJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (*Z. 3 v. o.*). Entspricht der Formel: $Hg(CN)_2 + Ba(CN)_2 + HgJ_2 + 6H_2O$ (V., *A. ch.*, [7], **8**, 246). — $ZnCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (Krüss, Unger, *Z. a. Ch.*, **8**, 460). — $CdCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (K., U.). — * $HgCl_2.Hg(CN)_2$, Oktaëder und Prismen aus Wasser (Prussia, *G.* **28** II, 113). — $HgBr_2.Hg(CN)_2$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (P.). — $Hg(NO_3)_2.Hg(CN)_2$. Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (P.) — $Hg(C_2H_3O_2)_2.Hg(CN)_2$. Prismen. Löslich in Alkohol (P.). — $CoCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (Krüss, Unger, *Z. a. Ch.* **8**, 459). — $NiCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (K., U., *Z. a. Ch.* **8**, 460). — $CuCr_2O_7 + Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (K., U.). — $Hg(CN)_2 + AgNO_3 + 2H_2O$. Kryställchen (Schmidt, *Z. a. Ch.* **9**, 424). Durch Vermischen von $AgNO_3$ mit einer Lösung von $Hg(CN)_2$ in NH_3 entstehen $CN.Hg.NO_3 + OH.Hg.NO_3 + 10AgCN$ und $OH.Hg.NO_3 + 20AgCN + 5Ag_2O + 7H_2O$ (Sch.). — $OH.Hg.NO_3 + AgCN + 2H_2O$. Seideglänzende Nädelchen, erhalten aus $AgNO_3$ und einer mit HNO_3 angesäuerten Lösung von $Hg(CN)_2$ in NH_3 (Sch.). — $2OH.Hg.NO_3 + 2AgCN + 4Ag_2O + 3NH_4.CN$. Kry-

stallinischer Niederschlag, erhalten aus ammoniakalischem $AgNO_3$ und ammoniakalischem $Hg(CN)_2$ (SCH.). — $4OH.Hg(CN) + 3AgCN + 2Ag_2O + NH_4.CN + \frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Vermischen der Lösungen von Ag_2O und $Hg(CN)_2$ in NH_3 (SCH.). — {*$Ag_2Cr_2O_7.2Hg(CN)_2$ (DARBY ...)}; KRÜSS, UNGER, *Z. a. Ch.* **8**, 456).

S. 1416, Z. 12 v. o. statt: „4—5 H_2O" lies: „4,5 H_2O".

S. 1416, Z. 13 v. o. statt: „7 und 8 H_2O" lies: „8 H_2O".

*S. 1416, Z. 24 v. u. statt: „V., Soc. **58**, 464" lies: „Varet, A. ch. [7], **8**, 270".*

Cyanvanadin. $K_3V(CN)_6$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, zersetzt sich rasch in wässeriger Lösung (LOCKE, EDWARDS, *Am.* **20**, 601).

* **Cyanchrom** (*S. 1417*). Dichlorotetramminkobaltichromicyanid $3(CoCl_2.4NH_3).Cr(CN)_6$. Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (WERNER, *Z. a. Ch.* **14**, 40).

Cyanmolybdän. *Verbindungen von Cyankalium mit molybdänhaltigen Complexen s. S. 795.*

* **Cyanmangan** (*S. 1417—1418*). — *$4KCN.Mn(CN)_2 + 3H_2O$ (Kaliummanganocyanid). *Darst.* Man tröpfelt die Lösung von 15 g Manganacetat in 90 g Wasser in eine heisse Lösung von 25 g KCN (von 98%) in 50 g Wasser, giebt dann noch 25 g festes KCN allmählich hinzu, hierauf etwas Wasser und filtrirt die gelbe Lösung (STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 6). — *$3KCN.Mn(CN)_3$ (Kaliummanganicyanid). Man trägt allmählich 15 g $MnPO_4 + H_2O$ in eine heisse Lösung von 40 g KCN (von 98%) in 150 ccm Wasser und fügt weiterhin 20 g KCN hinzu (ST., *Z. a. Ch.* **9**, 7; vgl. CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **31**, 168). Man wäscht das auskrystallisirte Salz mit Alkohol von 75%. — Monokline Säulen, etwas tafelförmig verbreitert (TIETZE, *C.* **1898 II**, 1082).

* **Cyaneisen** (*S. 1418—1427*). *Verbindungen des Eisencyanürs $Fe(CN)_2$ (*S. 1419—1422*). * **Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure** $4HCN.Fe(CN)_2$ (*S. 1419*). Neutralisationswärme: MULLER, *C. r.* **129**, 962. — *$4NaCN.Fe(CN)_2 + 10H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 20° 17,87 Thle., bei 60° 42,5 Thle., bei 98,5° 63,0 Thle. wasserfreies Salz (CONROY, *C.* **1898 I**, 982). — Prussidnatrium $Na_3Fe(CN)_5 + 6H_2O$ s. *S. 797.* — *$K_2BaFe(CN)_6$ (*S. 1421, Z. 13 v. o.*) hält $3H_2O$ (nicht entsprechend WYROUBOFF's Angabe 5). — $Cs_2BaFe(CN)_6 + 3H_2O$. Rhomboëder. Sehr schwer löslich in Wasser (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* **20**, 33).

*Zinkkaliumferrocyanide (*S. 1421*): STONE, INGEN; MILLER, MATTHEWS, *C.* **1897 II**, 538.

*Mangankaliumferrocyanide (*S. 1421*): ST., I.; M., M., *C.* **1897 II**, 538. — $3Fe(CN)_2 + 2Mn(CN)_3$. Blauer, unbeständiger Niederschlag, erhalten aus $3KCN.Mn(CN)_3$ und $FeSO_4$ (STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 9).

*$2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$ (*S. 1421, Z. 2 v. u.*). Hellbrauner Niederschlag, braungelbe Nadeln (aus kalten verdünnten Lösungen) (MESSNER, *Z. a. Ch.* **8**, 390). — *$2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3$ (*Z. 1 v. u.*). Enthält kein Wasser. Schwarze, im durchfallenden Lichte smaragdgrüne Prismen, die sich rasch an der Luft zersetzen (M.). — $2NH_4.CN + Cu_2(CN)_2 + Fe(CN)_2$. Kleine Prismen, erhalten durch Kochen von $Cu_2(CN)_2$ mit $4NH_4.CN + Fe(CN)_2$ und etwas $(NH_4)_2SO_3$ (M., *Z. a. Ch.* **8**, 381). Sehr unbeständig. — *$2NH_4.CN + Cu(CN)_2 + Fe(CN)_2$ (*S. 1422, Z. 1 v. o.*). Braunrothe, sehr unbeständige Würfel, erhalten durch Kochen von Ferrocyankupfer mit $4NH_4.CN + Fe(CN)_2$ (M.). — *$2NaCN.Cu_2(CN)_2.Fe(CN)_2$. Blättchen, erhalten durch Kochen von $Cu_2(CN)_2$ mit $Na_4Fe(CN)_6$ (M., *Z. a. Ch.* **8**, 371). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in KCN unter Zersetzung. — $2NaCN.Cu(CN)_2.Fe(CN)_2$. — $2KCN.Cu_2(CN)_2.Fe(CN)_2$. Würfel (M.) — $Mg(CN)_2.Cu_2(CN)_2.Fe(CN)_2$. Prismen, erhalten durch Kochen von $Cu_2(CN)_2$ mit $2Mg(CN)_2.Fe(CN)_2$ (M., *Z. a. Ch.* **8**, 384). — $Mg(CN)_2.Cu(CN)_2.Fe(CN)_2$. Violettbraunes Krystallpulver (M.). — $Ca(CN)_2.Cu(CN)_2.Fe(CN)_2$. Braune, mikroskopische Prismen (M.). — $Sr(CN)_2.Cu(CN)_2.Fe(CN)_2$ (M.). — $Ba(CN)_2.Cu(CN)_2.Fe(CN)_2$ (M.).

* **Carbonylferrocyanwasserstoff** $Fe(CN)_5(CO)H_3$ (*S. 1422*). Neutralisationswärme: MULLER, *C. r.* **129**, 963. — *$Fe(CN)_5(CO)K_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (*S. 1422*). *Darst.* Eine Lösung von 200 g Kaliumferrocyanid in 1 L. Wasser wird mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge CO 48 Stunden auf 130° erhitzt (M., *C. r.* **126**, 1422; *Bl.* [3] **21**, 472). Das Kaliumcarbonylferrocyanid wird durch Bleinitrat und Bleiacetat nicht gefällt. Cu-Acetat bewirkt Fällung der entsprechenden Cu-Verbindung von der Formel $Cu_3Fe_2(CN)_{10}C_2O_2$ (zur quantitativen Bestimmung geeignet; vgl. MULLER, *Bl.* [3] **21**, 475).

S. 1422, Z. 24 v. o. statt: „$Fe(CN)_{10}(CO)_2(UrO_2)_3 + xH_2O$" lies: „$Fe_2(CN)_{10}(CO)_2(UrO_2)_3 + 5H_2O$".

*Verbindungen des Eisencyanids $Fe(CN)_3$ (*S. 1422—1424*). * **Ferricyanwasserstoffsäure** $3HCN.Fe(CN)_3$ (*S. 1422*). — *$3NH_4CN.Fe(CN)_3 + 3H_2O$. *Darst.* Aus $3AgCN.Fe(CN)_3$ und NH_4Cl (TARUGI, *G.* **26 II**, 27). Grüne Kryställchen.

*$3KCN.Fe(CN)_3$ (α-Kaliumferricyanid, Rothes Blutlaugensalz) (*S. 1422*). *B.* Durch Oxydation von Ferrocyankalium mit Persulfaten (BECK, D.R.P. 81927, 83966;

B. **28** Ref., 698, 1036). — *Darst.* Man tröpfelt 2 g $KMnO_4$, gelöst in 300 ccm Wasser, in die abgekühlte Lösung von 26 g Ferrocyankalium in 200 ccm Wasser und 8 ccm conc. Salzsäure (WALKER, *Am.* **17**, 68). Man neutralisirt mit $CaCO_3$ oder $BaCO_3$.

β-Kaliumferricyanid $3KCN.Fe(CN)_3 + H_2O$ (im Vacuum). *B.* Man versetzt eine heisse Lösung von 50 g gewöhnlichem (*α*-)Kaliumferricyanid in 100 ccm Wasser mit 18 ccm conc. Salzsäure (D: 1,19), die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, lässt fünf Minuten im Wasserbad stehen, kühlt dann ab und fällt mit dem gleichen Volum 95%igen Alkohols (LOCKE, EDWARDS, *Am.* **21**, 193, 413). — Kleine, grünlichgelbe Nadeln, die ca. 12% Wasser enthalten. Giebt mit den Metallsalzen Fällungen, welche den gewöhnlichen Ferricyaniden ähneln und leicht in diese übergehen. Mit Wismuthnitrat entsteht indess kein Niederschlag, mit Zinnchlorür ein Niederschlag im Gegensatz zu gewöhnlichem, rothem Blutlaugensalz. Mit $AgNO_3$ bildet sich ein charakteristischer dunkelbrauner Niederschlag, der leicht in das gewöhnliche hellorangegelbe Silberferricyanid übergeht.

Hexamminiridiumferricyanid $Jr(NH_3)_6.Fe(CN)_6$. Orangerothe, mikroskopische Prismen (PALMAER, *Z. a. Ch.* **10**, 383). Kaum löslich in kaltem Wasser.

* Eisencyanürcyanide (*S. 1424*).

* **Lösliches Berlinerblau** $KFe_2(CN)_6 + {}^7/_4H_2O$ (*S. 1424*). Wird rein erhalten {durch Oxydation des „weissen Rückstandes" $KCN.Fe(CN)_2$ mit verdünnter (1 Vol. HNO_3, 20 Vol. H_2O) Salpetersäure} oder besser durch Oxydation mit Eisenoxydsalzen (MESSNER, *Z. a. Ch.* **9**, 138; vgl. {WILLIAMSON, *A.* **57**, 228)}.

* **Berlinergrün** $FeFeCy_6$ (MESSNER, *Z. a. Ch.* **9**, 133) (*S. 1425*). *B.* Beim Kochen von rothem Blutlaugensalz mit Chlorwasser oder Salpetersäure. Durch Oxydation des „weissen Rückstandes" von der Blausäurebereitung (Hptw. Bd. I, S. 1425). — Oxydirt sich leicht schon an der Luft zu Berlinerblau (Hptw. Bd. I, S. 1424).

* **Superferridcyankalium** $KCN.Fe(CN)_4 + H_2O$ (*S. 1425*) ist ein Zersetzungsproduct des *β*-Kaliumferricyanids (s. o.) (LOCKE, EDWARDS, *Am.* **21**, 195).

Prussidnatrium $FeC_5N_5Na_3 + 6H_2O$. *B.* Durch 4-tägiges Stehen bei 0° von 1 Thl. quaternärem Nitroprussidnatrium (s. u.), gelöst in 5 Thln. Wasser, mit 2 Thln. Phenylhydrazin (K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **12**, 148). Man fällt durch Alkohol zunächst Nitroprussidsalz als gelbes Oel, und dann durch mehr Alkohol das Prussidnatrium. — Röthlich gelbe Kugeln, aus feinen Nadeln bestehend. Verliert im Vacuum $1H_2O$. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in $Fe(OH)_3$ und Ferrocyannatrium. Verbindet sich mit $NaNO_2$ zu $Fe.Na_4(CN)_5NO_2$, ebenso mit Na_2SO_3 zu $Na_5.Fe(CN)_5SO_3$ und mit $NaAsO_2$. Stickoxyd erzeugt Nitroprussidnatrium (s. u.). Ammoniak erzeugt Aminoprussidnatrium (s. u.).

* **Nitroprussidwasserstoff** $C_5H_2ON_6Fe + H_2O = Fe(CN)_5(NO).H_2 + H_2O$ (*S. 1426*). *B.* Bei 1-stdg. Einleiten von NO in eine wässerige Lösung von Prussidnatrium (HOFMANN, *Z. a. Ch.* **12**, 152).

* Gewöhnliches Nitroprussidnatrium $Na_2.Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$ (*S. 1426, Z. 21 v. o.*). *Darst.* HYDE (*Am. soc.* **19**, 23) erhitzt in einer Schale 60 g gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit 150 g Salpetersäure (D: 1,42) und 100 ccm Wasser. — Beim Behandeln mit Natriumamalgam bei 0° entsteht Aminoprussidnatrium (s. u.); dieses Salz entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak, Aethylamin, Diäthylamin u. s. w. in Nitroprussidnatriumlösung (HOFMANN, *Z. a. Ch.* **10**, 267). Beim Versetzen mit einer alkalischen Lösung von Na_2SO_3 entsteht Sulfitprussidnatrium (s. u.). Phenylhydrazin erzeugt Prussidnatrium (s. u.). — Quaternäres Nitroprussidnatrium, Nitritprussidnatrium $C_5O_2N_6Fe.Na_4 + 10H_2O$. *Darst.* Man vermischt 10 g Nitroprussidnatrium, gelöst in 100 ccm Wasser, mit 30 ccm Natronlauge von 15% und fällt durch Alkohol (H., *Z. a. Ch.* **11**, 279). Durch Vermischen von Prussidnatrium mit $NaNO_2$ (H., *Z. a. Ch.* **12**, 152). Gelbrothe, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit intensiv rothgelber Farbe. — Quaternäres Silbersalz $C_5O_2N_6Fe.Ag_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, erhalten aus $C_5O_2N_6Fe.Na_4$ und $AgNO_3$ (H., *Z. a. Ch.* **11**, 281).

Der violette Körper, auf dessen Bildung die Färbung von Nitroprussidnatrium mit Alkalisulfiden beruht, ist ein schwefelfreies Reductionsproduct des Nitroprussidnatriums, denn er entsteht auch aus Ammoniak-Prussidnatrium (s. u.) mit Jod u. s. w. (H., *Z. a. Ch.* **12**, 165).

Nitroprussidwasserstoff-Methylester, Methylnitritprussidwasserstoff $C_6H_6O_2N_6Fe + H_2O = FeCy_5H_3.NO_2CH_3 + H_2O$. *B.* Beim Sättigen eines eiskalt gehaltenen Gemisches aus 1 Thl. krystallisirtem Nitroprussidnatrium und 20 Thln. reinem Methylalkohol mit Salzsäuregas (HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 285; **12**, 167). Man lässt 1 Tag lang stehen, verdunstet die filtrirte Lösung im Vacuum, über Kalilauge und Schwefelsäure. — Rothe Körner. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Aethylester $C_7H_8O_2N_6Fe + 2H_2O$. Hellrothe Blättchen (H.).

Propylester $C_8H_{10}O_2N_6Fe + 2H_2O$. Hellrothe Krystalle (H.).

Aminoprussidnatrium, Ammoniakprussidnatrium $C_5H_3N_6FeNa_3 + 6H_2O = Fe(CN)_5.Na_3.NH_3 + 6H_2O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 250 g Natriumamalgam (mit 4% Na) in eine unter 0° abgekühlte Lösung von 12 g Nitroprussidnatrium (S. 797) in 100 g Wasser (HOFMANN, *Z. a. Ch.* **10**, 263). Man fällt durch etwas Alkohol. — Beim Einleiten von Ammoniak in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Nitroprussidnatrium in 4 Thle. Wasser (H.). — Nadeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $2^1/_2 H_2O$. Zersetzt sich in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von NH_3, $Fe(OH)_3$ und Ferrocyannatrium. Mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine rothviolette Lösung. $FeCl_3$ erzeugt eine blaugrüne Fällung. Beim Stehen mit $NaNO_2$ wird quaternäres Nitroprussidnatrium und mit Na_2SO_3 Sulfitprussidnatrium (s. u.) gebildet. Liefert mit $AgNO_3$ einen aus mikroskopischen Schüppchen bestehenden Niederschlag $C_5H_3N_6Fe.Ag_3 + 3H_2O$. Essigsäureanhydrid und $C_6H_5.SO_2.Cl$ sind in der Kälte ohne Wirkung auf das Natriumsalz. Wird von alkalischer $KMnO_4$-Lösung, salpetriger Säure oder NO zu Nitroprussidnatrium oxydirt.

Sulfitprussidnatrium $Na_5.Fe(CN)_5SO_3 + 9H_2O$. *B.* Durch Stehen im Exsiccator von 20 g Nitroprussidnatrium (s. o.), gelöst in Natriumsulfit (50 g $NaHSO_3$-Lösung von 40%, neutralisirt mit Natron und versetzt mit 20 ccm Natronlauge von 10%) (HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 31). — Lange, gelbliche Nadeln. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entweicht SO_2. Beim Behandeln mit NO oder salpetriger Säure entsteht Nitroprussidnatrium.

Arsenitprussidnatrium $Na_4.Fe(CN)_5.AsO_2 + 10H_2O$. Beim Stehen in der Kälte einer Lösung von 3 Thln. Nitroprussidnatrium (s. o.) mit 4 Thln. As_2O_3, gelöst in Natronlauge (von 10%) (HOFMANN, *Z. a. Ch.* **12**, 154). — Röthlich gelbe Körner. $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung. Mit Na_2SO_3 entsteht das Salz $Na_5Fe(CN)_5.SO_3$. — $K_4.Fe(CN)_5.AsO_2 + 5H_2O$. Gelbe Aggregate.

* **Cyankobalt** (*S. 1427*).

* **Kobalticyanwasserstoff** $3HCN.CO(CN)_3 + {}^1/_2 H_2O$ (*S. 1427*). Ueber Kobalticyanide vgl. auch: MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* **22**, 62. — * $3KCN.Co(CN)_3$. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure entsteht ein Salz $KH_2Co_3Cy_{11}$ (s. u.) (JACKSON, CORNEY, *B.* **29**, 1020).

Kobaltokobalticyanwasserstoff $H_3Co_3(CN)_{11}$. — $KH_2Co_3(CN)_{11} + H_2O$. Dunkelrothe, gelatinöse Masse, erhalten bei 2-stdg. Kochen einer wässerigen Lösung von Kobalticyankalium mit conc. Salpetersäure (J., C., *B.* **29**, 1020; *Am.* **19**, 271). Im Vacuum getrocknet grün, nimmt leicht unter Rothfärbung Wasser auf. Das rohe Salz ist unlöslich in Wasser. Nach dem Waschen mit Wasser löst es sich aber langsam in Wasser von 60°, dabei in eine lösliche Modification übergehend. Spaltet beim Kochen mit Kalilauge langsam $Co(OH)_3$ ab und geht in Kaliumkobalticyanid über. — $K_2HCo_3(CN)_{11} + 2H_2O$. Hellroth. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaHCo_3(CN)_{11} + 1^1/_2 H_2O$. Lachsfarben. Unlöslich bis schwer löslich in Wasser. — $ZnHCo_3(CN)_{11}.3H_2O$. Lachsfarben. Unlöslich. — $Cu_3[Co_3(CN)_{11}]_2.4H_2O$. Grünblau, unlöslich. — $Ag_3Co_3(CN)_{11}.H_2O$. Feucht: lachsfarben, trocken: schiefergrau. Unlöslich.

Kobaltnitrocyanverbindungen sind durch Einwirkung von Alkalicyaniden auf Kobaltdoppelnitrite und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kaliumkobaltocyanid erhalten worden (ROSENHEIM, KOPPEL, *Z. a. Ch.* **17**, 63). — $Na_6Co_4(NO_2)(CN)_{10} + 11H_2O$. Braungraue, verfilzte Nadeln: explodirt beim Erhitzen. — $K_4Co_2(NO_2)(CN)_9 + 3H_2O$. Tiefrothes, krystallinisch erstarrendes Oel. In Wasser sehr leicht löslich. In Lösung sehr zersetzlich. — $Ag_5Co_2(NO_2)(CN)_{10} + xH_2O$.

Tetramminkobaltisulfitcyanid $Co(NH_3)H(SO_3)(CN).2H_2O$ (HOFMANN, REINSCH, *Z. a. Ch.* **16**, 391).

* **Cyannickel** (*S. 1428*). Tripropylendiaminnickelcyanid $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3](CN)_2$. *B.* Bei Zusatz von KCN zu einer conc. Lösung von Tripropylendiaminnickelsulfat (S. 630, Z. 6 v. o.) (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 218). — Rosagefärbte Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser.

* **Ruthencyanwasserstoff** $4HCN.Ru(CN)_2$ (*S. 1428*). Monokline (DUFET, *Bl.* [3] **13**, 511) Tafeln. — $Sr_2Ru(CN)_6 + 15H_2O$. Blasse, strohgelbe Platten (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* **20**, 29). — $Ba_2Ru(CN)_6 + 6H_2O$. Blassgelbe, monokline Krystalle (H., *Am. Soc.* **18**, 986). Verliert bei 100° $5^1/_2 H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2BaRu(CN)_6 + 3H_2O$. Rhomboëder. Löslich in Wasser. — $Cs_2BaRu(CN)_6 + 3H_2O$. Rhomboëder.

* **Rhodiumcyanid** $Rh(CN)_3$ (*S. 1428*). * $3KCN.Rh(CN)_3$. *Darst.* Man löst Rhodiumsesquioxydhydrat in Kalilauge und giesst in überschüssige wässerige Blausäure (LEIDIE, *C. r.* **130**, 87).

* **Platinblausäure** $2HCN.Pt(CN)_2$ (*S. 1429*). — * $2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$. *Darst.* Man löst Platinsulfid in erwärmter Cyankaliumlösung (SCHERTEL, *B.* **29**, 204). — * $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2$. Ueber die Hydrate des Magnesiumplatincyanürs und deren Löslichkeit:

Buxhövden, Tammann, *Z. a. Ch.* **15**, 319. Verbindung mit Glycerin: $MgPt(CN)_4 + C_3H_8O_3 + 5H_2O$. Monokline Nadeln (Reuter, *C.* **1899** II, 178). — * $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2 + 4H_2O$. *Darst.* Man löst Platinsulfid in erwärmter Cyanbaryumlösung (Schertel, *B.* **29**, 205). Zu einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure fügt man die nach der Gleichung $H_2PtCl_6 + 4HCN + 5Ba(OH)_2 + SO_2 = BaPt(CN)_4 + 3BaCl_2 + BaSO_4 + 8H_2O$ berechnete Menge von Baryt und Blausäure und leitet unter Erwärmung SO_2 ein, bis die Flüssigkeit farblos ist; man filtrirt warm vom $BaSO_4$ und engt etwas ein (Bergsoë, *Z. a. Ch.* **19**, 318). — $Gd(CN)_3 + 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$. Kirschrothe, rhombische (Topsoë) Krystalle (Benedicks, *Z. a. Ch.* **22**, 405).

* **Osmiumcyanwasserstoff** (*S. 1431*). — * $4KCN.Os(CN)_2 + 3H_2O$. Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (Dufet, *Bl.* [3] **13**, 511).

* **Cyankupfer** (*S. 1431—1432*).

$Cu(CN) + NH_4.CN + NH_3 + 2H_2O$. Tafeln. Unlöslich in Wasser (Fleurent, *Bl.* [3] **9**, 333). — Kupfercyanürammoniak $Cu_2(CN)_2 + 2NH_3$ (?). *Darst.* Entsteht neben dem blauen Kupfercyanürcyanidammoniak (s. u.) beim Erhitzen einer ammoniakhaltigen Lösung von 21 g Kupferchlorid, 3 g NH_4Cl und 27 g KCN zu 350 ccm auf 140—145° C., oder besser auf 160—170° (Malmberg, *Ar.* **236**, 259). Weisse, wenig beständige Krystalle. Gehen mit Ammoniak in das violette, grüne oder blaue Kupfercyanürcyanidammoniak über. — Grünes Kupfercyanürcyanidammoniak $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$. *Darst.* Eine mit KCN annähernd entfärbte ammoniakalische Kupfersulfatlösung wird in offenen Gefässen stehen gelassen, wobei sich tiefgrüne Krystalle abscheiden (Schmidt, M., *Ar.* **236**, 246 u. 250). Bildet unter Ammoniakabgabe ein violettes, und unter Ammoniakaufnahme ein blaues Salz. — Violettes Kupfercyanürcyanidammoniak $Cu_3(CN)_4 + 2NH_3$. *B.* Durch Kochen der grünen Verbindung $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$ mit Wasser oder mit Wasser und etwas Ammoniak (M., *Ar.* **236**, 256). Violette, luftbeständige Krystalle, welche mit Ammoniak in das grüne bezw. blaue Kupfercyanürcyanidammoniak übergehen. — Blaues Kupfercyanürcyanidammoniak $Cu_3(CN)_4 + 4NH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des grünen $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$ mit Lösungen von Ammoniak und $(NH_4)_2CO_3$ auf dem Wasserbad unter Druck (M., *Ar.* **236**, 257). Tiefblaue, an der Luft unter Ammoniakentwickelung sich zersetzende Krystalle.

S. 1432, Z. 3 v. o. bis Z. 10 v. o. (Fleurent) ist zu streichen und durch die obigen Angaben zu ersetzen; vgl. Schmidt, Ar. ***236****, 246 und Malmberg, Ar.* ***236****, 248.*

* $2KCN.Cu_2(CN)_2$. Prismen, unlöslich in Wasser (Fleurent, *Bl.* [3] **9**, 333). — $2KCN + Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + xH_2O$. Krystalle, erhalten durch Erwärmen von $3KCN.Cu(CN)$ mit $CuSO_4$ (Straus, *Z. a. Ch.* **9**, 15). — $2NH_4.CN + Cu_2(CN)_2 + Mn(CN)_2 + xH_2O$. Prismen, erhalten aus dem entsprechenden Natriumsalz und NH_4Cl (St., *Z. a. Ch.* **9**, 14). — $2Na.CN + Cu_2(CN)_2 + Mn(CN)_2 + xH_2O$. Prismen, erhalten aus $3NaCN.Cu(CN)$ und Manganacetat (St.). — $2KCN + Cu_2(CN)_2 + Mn(CN)_2 + xH_2O$. Würfel, erhalten aus $3KCN.Cu(CN)$ und $MnSO_4$ (St.). Unlöslich in Wasser. — $2[2KCN.Ni(CN)_2] + 2KCN.Cu_2(CN)_2 + xH_2O$. Tafeln, erhalten durch Erhitzen von $3KCN.Cu(CN)$ mit $Ni(NO_3)_2$ (St., *Z. a. Ch.* **9**, 16).

Kupfereisencyanüre *s. Spl. zu S. 1421—1422.*

S. 1432, Z. 23 v. o. statt: „Bl. [3] ***4****, 384" lies: „A. ch. [7]* ***8****, 272".*

* **Cyansilber** (*S. 1432*). Verbindungen von Cyansilber mit basischem Mercurinitrat *s. bei Quecksilbercyanid S. 795—796.*

S. 1433, Z. 3 v. o. statt: „Himli" lies: „Himly".

* **Chlorcyan** CNCl (*S. 1433*). *Darst.* Man versetzt Chlorwasser bei 0° mit KCN, sättigt dann bei 0° mit Chlor und trägt wieder KCN ein. Ueberschuss von KCN ist zu vermeiden (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 2471). Man erwärmt schliesslich im Wasserbade. — Man leitet Chlor in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 200 g KCN und 90 g krystallisirtem Zinkvitriol in 8 L. Wasser (Held, *Bl.* [3] **17**, 290). — Mol. Verbrennungswärme: +126,1 Cal. (Lemoult, *A. ch.* [7] **16**, 430). Reines CNCl ist beständig; in Gegenwart von wenig Salzsäure geht es in $(CNCl)_3$ (s. u.) über. Beim Einleiten von CNCl in eine verdünnte Lösung von Natron in wässerigen Alkohol entstehen Urethan (S. 710) und Iminokohlensäurediäthyläther (Hptw. Bd. I, S. 1490, Z. 8 v. o.) (Nef, *A.* **287**, 296). CNCl oder CNBr wirkt auf alkoholfreies C_2H_5ONa nicht ein (N., *A.* **287**, 312); bei Gegenwart von absolutem Alkohol entsteht bei —10° Iminokohlensäureäther und bei gewöhnlicher Temperatur daneben noch Triäthylcyanurat (S. 720). Einwirkung auf Aether: Colson, *A. ch.* [7] **12**, 232.

* **Cyanurchlorid** $(CNCl)_3$ (*S. 1433*). (Nachweis der symmetrischen Structur: Diels, *B.* **32**, 691). *Darst.* CNCl (s. o.) wird mit Aether, mit Salzsäure gesättigt, 12 Stunden lang stehen gelassen (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 2472). Man sättigt 400 g $CHCl_3$, das 1% Alkohol enthält, in der Kältemischung mit Cl und lässt dann unter weiterem Einleiten von Cl 100 g wasserfreie Blausäure (S. 794) innerhalb 4—5 Stunden eintropfen, worauf das

Reactionsproduct, ohne dass man die Kältemischung erneuert, 12—14 Stunden stehen bleibt. Ausbeute ca. 115 g (DIELS, *B.* **32**, 693; vgl. KLASON, *J. pr.* [2] **34**, 154; FRIES, *B.* **19**, 2056). — Mol. Verbrennungswärme: + 292,4 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 342).

* **Bromcyan** CNBr (*S. 1434*). *Darst.* Beim Eintröpfeln, unter Umschütteln und unter Kühlung, einer auf 0^0 abgekühlten Lösung von 65 g KCN (von 96—98%) in 120 g Wasser in, mit wenig Wasser überschichtetes Brom (150 g) (SCHOLL, *B.* **29**, 1823). Man destillirt das Product.

S. 1434, Z. 21 v. o. statt: „B. 2, 149" lies: „B. 2, 159".

* **Cyanamid** $CN.NH_2 = C(NH)_2$ (*S. 1435—1437*). *B.* Beim Behandeln von Harnstoff (S. 725) mit $SOCl_2$ (MOUREU, *Bl.* [3] **11**, 1069). Beim Kochen von Aminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Wasser (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2503). — *Darst.* Eine wässerige Lösung des Cyanamids lässt sich leicht darstellen durch allmähliches Eintragen von 5,5 Thln. Bleiacetat, gelöst in 11 Thln. Wasser, in eine Lösung von 1 Thl. Thioharnstoff (S. 737) in Kalilauge (3 Thle. KOH, 25 Thle. Wasser) (WALTHER, *J. pr.* [2] **54**, 511). — Lange Nadeln. Erstarrt, über den Schmelzpunkt erhitzt, bei 180—190° und schmilzt dann bei 205° (F., SCH.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Mol. Verbrennungswärme: 171,5 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 402). — Methylalkoholische Salzsäure erzeugt Methylisoharnstoff (S. 728) (STIEGLITZ, MC. KEE, *B.* **33**, 810).

Silbercyanamid Ag_2CN_2. Bildungswärme: LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 406. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich heftig schon unterhalb 200°, im Vacuum bleibt es noch bei 360° unverändert.

Dimethylcyanamid, Cyandimethylamin $C_3H_6N_2 = (CH_3)_2N.CN$. *B.* Beim Eintragen von gepulvertem KCN in eine alkoholische Lösung von $(CH_3)_2NCl$ (S. 598) (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 352). Aus Bromcyan (s. o.) und Dimethylamin (S. 598) in Aether (WALLACH, *B.* **32**, 1873). — Oel. Kp_{14}: 52° (W.). Kp: 163,5° (B.).

* **Diäthylcyanamid** $C_5H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)_2$ (*S. 1437*). *B.* Aus Bromcyan und Diäthylamin (S. 602) in Aether (W., *B.* **32**, 1873). — Oel. Kp_{10}: 68°.

* **Dipropylcyanamid** $C_7H_{14}N_2 = CN.N(C_3H_7)_2$ (*S. 1437*). *B.* Aus Bromcyan und Dipropylamin (S. 605) in Aether (W., *B.* **32**, 1873). — Oel. Kp_{10}: 88—90° (W.). Kp_{18}: 104°. D^0: 0,887 (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 354). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218.

* **Dipropylcarbodiimid** $C_7H_{14}N_2 = C(:N.C_3H_7)_2$ (*S. 1437*). Brechungsvermögen: B., *Ph. Ch.* **16**, 218.

* **Diisobutylcyanamid** $C_9H_{18}N_2 = CN.N(C_4H_9)_2$ (*S. 1437*). Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei —23°. Kp_{20}: 116—117° (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 355).

* **Diisoamylcyanamid** $C_{11}H_{22}N_2 = CN.N(C_5H_{11})_2$ (*S. 1437*). *B.* Aus Bromcyan und Diisoamylamin (S. 610) in Aether (WALLACH, *B.* **32**, 1873). — Oel. Kp_{10}: 130—132°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218.

* **Dicyandiamid** $C_2H_4N_2 = NH:C(NH_2)NH.CN = \begin{matrix} N.C.NH_2 \\ \vdots\ \vdots \\ NH_2.C.N \end{matrix} = NH:C\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle C:NH$ (?) (*S. 1440*). *B.* Aus Thioharnstoff (S. 737) und Mercurioanilin (Spl. zu Bd. II, S. 312) (MONTECCHI, *G.* 28 II, 434). Beim Kochen von Aminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Anilin (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2503). — Mol. Verbrennungswärme: 328,7 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 408). Giebt mit Salpeterschwefelsäure Nitrodicyandiamidin (s. u.) (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 108). Mit Zn + HCl entsteht Guanidin (S. 637) und Methylamin (S. 596). Beim Kochen mit $NH_3O.HCl$ entstehen Guanylharnstoff, (Hptw. Bd. I, S. 1441) HCN, N_2O und CO_2 (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **26**, 1584). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydrazin und Alkohol auf 100° entsteht Guanazol (Hptw. Bd. IV, S. 1312).

Nachweis von Dicyandiamid. Man kocht die zu untersuchende Lösung einige Stunden lang mit verdünnter Essigsäure und versetzt die Lösung dann mit Natronlauge und wenig Kupfersulfat (B., S., *B.* **26**, 1587).

Nitrodicyandiamidin $C_2H_5O_3N_5 = NH:C(NH_2).NH.CO.NH.NO_2$. *B.* Dicyandiamid (25 g) wird in ein kalt gehaltenes Gemisch aus (40 ccm) reiner Salpetersäure (D: 1,4) und (100 ccm) conc. Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen; nach einigem Stehen wird auf Eis gegossen; das in der Mutterlauge Gelöste wird durch Mercurinitrat gefällt (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 108). — Fein krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien und Ammoniak. Reagirt neutral. Verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Wird beim Kochen mit Wasser in N_2O, CO_2 und Guanidin (S. 637) zerlegt: $NO_2.NH.CO.NH.C\langle\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} = N_2O + CO_2 + NH_2.C\langle\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$. — Silbersalz $Ag.C_2H_4O_3N_5$. Aus Nitrodicyandiamidin, gelöst in der berechneten Menge Kalilauge und $AgNO_3$. Amorpher, später feinpulverig werdender Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

***Melamin, Cyanuramid** $[CH_2N_2]_3$ (*S. 1443*). Mol. Verbrennungswärme: 468 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 409).

***Isotrimethylmelamin** $C_6H_{12}N_6 + 3H_2O$ (*S. 1444*). *B.* Beim Erwärmen von Methylaminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Wasser (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2498). — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 123—124° (rasch erhitzt), wird dann wieder fest und schmilzt bei 179°. Sehr hygroskopisch.

***Isotriäthylmelamin** $C_9H_{18}N_6 + 4H_2O$ (*S. 1445*). *B.* Beim Kochen von Aethylaminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Wasser (FR., SCHW., *B.* **29**, 2499). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90—92°.

Cyanuraminomethylaminoäthylamid (Methyläthylmelamin) $C_6H_{12}N_6 = C_3N_3(NH_2)(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)$. *B.* Aus Cyanuraminomethylaminochlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1316) und 33%iger Aethylaminlösung durch 3—4-stdg. Erhitzen auf 100—110°. Aus Cyanuraminoäthylaminochlorid und Methylamin bei 120—125°. Aus Cyanurmethylaminoäthylaminochlorid und conc. wässerigem Ammoniak bei 110° (DIELS, *B.* **32**, 698, 700. 702). — Undeutliche Kryställchen aus ziemlich viel $CHCl_3$ oder 2—3 Thln. siedendem Wasser, die von 169° an sintern und bei 176° (corr.) schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Chlorhydrat. Büschelförmige Nadeln aus Salzsäure. — Nitrat. Nadeln. Schmelzp.: 166°. — Oxalat. Farnkraut- oder wedelartig angeordnete Krystalle. Schmelzpunkt: 230° (corr.). Ziemlich schwer löslich. — Platinsalz. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. — Silbersalz. Zweigartig verwachsene Blättchen aus Wasser.

***Ammelin** $C_3H_5ON_5 = C_3N_3(OH)(NH_2)_2$ (*S. 1446*). *B.* Neben Formoguanamin (Hptw. Bd. IV, S. 1316) bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J auf Chlorcyanurdiamid (s. u.) (DIELS, *B.* **32**, 694).

***Chlorocyanamid, Chlorcyanurdiamid** $C_3H_4N_5Cl = C_3N_3(NH_2)_2Cl$ (*S. 1447*). Feine, weisse Nadeln. 100 ccm H_2O lösen 0,626 g. Mol. Verbrennungswärme: 401,3 Cal. (bei const. Vol.), 400,3 Cal. (bei const. Druck) (LEMOULT, *C. r.* **125**, 822). Liefert beim Schütteln mit rauchender HJ + PH_4J Formoguanamin (Hptw. Bd. IV, S. 1316) neben Ammelin (s. o.) (DIELS, *B.* **32**, 694).

Alkylderivate des Chlorcyanurdiamids *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1316.*

***Melanurensäure** $C_3H_4O_2N_4 = C_3N_3(NH_2)(OH)_2$ (*S. 1449*). *B.* Durch Kochen von Cyanuraminodichlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1242) mit Wasser, verdünnten Alkalien oder Säuren (DIELS, *B.* **32**, 696).

Melanurensäurechlorid $(CN)_3(NH_2)Cl_2$ *s. Cyanuraminodichlorid, Spl. zu Bd. IV, S. 1242.*

***Dithiomelanurensäure** $C_3H_4N_4S_2 = C_3N_3(NH_2)(SH)_2$ (*S. 1451*). *B.* Durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf Cyanuraminodichlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1242) (DIELS, *B.* **32**, 696).

2) ***Acetonitril, Methylcyanid** $C_2H_3N = CH_3.CN$ (*S. 1454*). *B.* Aus HCN und Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 857). Beim Uebergiessen von Stickstoffmagnesium mit Essigsäureanhydrid (EMMERLING, *B.* **29**, 1635). — Schmelzp.: —44,4° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 234). Kp_{760}: 81,54° (LOUGUININE, *C. r.* **128**, 366). $D^{14,1}_4$: 0,7906. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214; EYKMAN, *R.* **12**, 172. Spec. Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *C.* **1900** I, 451. — Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 785. Durch 3-stdg. Erhitzen mit Normalkali (1 Mol.-Gew.) auf 100° werden bereits mehr als 90% des Nitrils verseift (E. FISCHER, *B.* **31**, 3276). Beim Einleiten von HCl-Gas in ein abgekühltes Gemisch aus Acetonitril und Eisessig entsteht Acetylchlorid (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 57): $CH_3.CN + C_2H_3O.OH + 2HCl = C_2H_3OCl + CH_3.CO.NH_2.HCl$. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Acetylsulfoacetamidinsäure (S. 633); mit SO_3 entsteht die Verbindung $(CH_3.CN)_3.2SO_3$ (Krystalle; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol); versetzt man die conc. wässerige Lösung dieses Körpers mit Alkohol und Aether, so scheidet sich die Verbindung $(CH_3.CN)_3.2SO_3 + H_2O$ in Flocken aus (EITNER, *B.* **26**, 2834). Verbindet sich mit Hydrazin bei 150° zu Dimethyltetrazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1238) (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 255; **52**, 272). Ueber Einwirkung von Benzoylchlorid + Natrium vgl.: SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 129.

Verbindungen: $2C_2H_3N.AlCl_3$. Krystalle, erhalten durch Eintragen von $AlCl_3$ in Acetonitril. Schmelzp.: 50—55°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn (PERRIER, *Bl.* [3] **13**, 1031). Bei 2-stdg. Kochen von $AlCl_3$ mit einer Lösung von Acetonitril in CS_2 entsteht ein Krystallpulver $C_2H_3N.AlCl_3$, das bei 104—105° schmilzt und sehr wenig löslich ist in CS_2 und Ligroïn. Beim Erhitzen von $2C_2H_3N.AlCl_3$ oder $C_2H_3N.AlCl_3$ destillirt die Verbindung $C_2H_3N.2AlCl_3$ über. — *$C_2H_3N.2AlCl_3$. Schmelzp.: 145—149° (PERRIER). — $(C_2H_3N)_2Cu_2Cl_2$. Krystallinischer Niederschlag (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 786).

S. 1454, Z. 22 v. u. statt: „$C_2H_3N_2.Br_2$" lies: „$C_2H_3N.Br_2$".

*Diacetonitril $C_4H_6N_2 = CH_3.C(:NH).CH_2.CN$ (*S. 1454*). 100 g Benzol lösen bei 16,5° 8,57 g (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 84). Zerfällt leicht in Ammoniak und eine Base $C_8H_9N_3$ (Hptw. Bd. IV, S. 1150, Nr. 5) (beim Kochen mit Aethylenchlorid; beim Behandeln einer Lösung in Benzol + Alkohol mit HCl-Gas; beim Behandeln mit $COCl_2$, Acetylchlorid u. s. w. und darauffolgendem Kochen mit Kalilauge). Absorbirt direct 1 Mol.-Gew. Salzsäure. Mit Phenylcarbonimid entstehen unter verschiedenen Bedingungen drei Verbindungen $C_{11}H_{11}ON_3$ (Schmelzp.: 121—122°; 150°; 229°) (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 91). Beim Erwärmen mit Cyanamidlösung entsteht ein Körper $C_9H_{10}ON_4$ (s. u.). Diacetonitril reagirt mit aromatischen Aldehyden in der Kälte unter Austritt von Wasser nach der Gleichung: $RCHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + RCH[CH(CN).C(:NH).CH_3]_2$ bezw. $RCH[C(CN):C(NH_2).CH_3]_2$. Diese Producte werden durch Ammoniakabspaltung übergeführt in Dihydropyridinderivate:

$$R.CH\begin{matrix}\diagup C(CN):C(CH_3)\\ \\ \diagdown C(CN):C(CH_3)\end{matrix}\!\!>NH$$

(MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 124). Mit Diazobenzolchlorid + Natriumacetat entsteht Phenylhydrazoncyanaceton (Hptw. Bd. IV, S. 1477). Hydrazin erzeugt zwei isomere Verbindungen $C_8H_{10}N_4$.

Labile Form. *B.* Entsteht neben der stabilen Form bei der Darstellung von Diacetonitril in Gegenwart von Benzol (statt Aether) (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 83). — Schmelzp.: 79—84°. 100 g Benzol lösen bei 16,5° 1,22 g. Geht beim Kochen mit Benzol in die stabile Form über.

S. 1454, Z. 6 v. u. statt: „$C_6H_6N_2O_2$" *lies:* „$C_6H_6N_2O_3$".

S. 1454, Z. 3 v. u. statt: „$C_8H_{10}N_2O_2$" *lies:* „$C_8H_{10}N_2O_3$".

*Verbindung $C_8H_8ON_2$ (*S. 1455*). 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,05 g; 100 ccm Alkohol lösen bei 16° 0,54 g (M., *J. pr.* [2] **52**, 90).

S. 1455, Z. 10 v. o. statt: „$C_4H_6N_2$" *lies:* „$C_8H_6N_2$".

Verbindung $C_9H_{10}ON_4$. *B.* Beim Stehen der lauwarmen, wässerigen Lösung von Diacetonitril und Cyanamid (M., *J. pr.* [2] **52**, 92). — Feine Nadeln. Schmelzp.: ca. 145° (unter Zersetzung).

*Chloracetonitril $C_2H_2NCl = CH_2Cl.CN$ (*S. 1455*). *Darst.* Beim Erhitzen im Vacuum von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 1 Mol.-Gew. P_2O_5 (SCHOLL, *B.* **29**, 2417).

Chlordiacetonitril $C_4H_5N_2Cl$. *B.* Beim Verreiben einer wässerigen Lösung von Diacetonitril (s. o.) mit überschüssigem Chlorkalk (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 85). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

*Aminoperchlordimethylkyanidin $C_5H_2N_4Cl_6 = NH_2.(CN)_3(CCl_3)_2$ (*S. 1455*). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung in $CHCl_3$ entsteht eine Säure $C_5H_2O_2N_3Cl_5$ (s. u.).

Säure $C_5H_2O_2N_3Cl_5 = C_5Cl_5N_3(OH)_2$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in die $CHCl_3$-Lösung von Aminoperchlordimethylkyanidin und lässt 12 Stunden stehen (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 116). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. und in Kalilauge.

Diäthylester $C_9H_{10}O_2N_3Cl_5 = C_5Cl_5N_3(OC_2H_5)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212° (BR., *J. pr.* [2] **50**, 118). Leicht löslich in Alkohol.

*Tribromacetonitril $C_2NBr_3 = CBr_3.CN$ (*S. 1456*). *B.* Beim Destilliren von 20 g Tribromacetamid mit 50 g P_2O_5 (BR., *J. pr.* [2] **50**, 100). — Wird von Ammoniak gänzlich in $CHBr_3$ und NH_4Br zerlegt.

*Trimolekulares Tribromacetonitril $C_6N_3Br_9 = (CBr_3.CN)_3$ (*S. 1456*). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Ligroïn. Mit alkoholischem Ammoniak entstehen Mono- und Diamino-Perbromdimethylkyanidin (s. u.). Phenylhydrazin erzeugt eine Verbindung $C_{10}H_6N_5Br_3$ (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 111).

Bromdiacetonitril $C_4H_5N_2Br$. *B.* Beim Schütteln von Diacetonitril (s. o.) mit einer Lösung von Brom in Kalilauge (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 86). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 123°.

Monoaminoperbromdimethylkyanidin $C_5H_2N_4Br_6 = (CN.CBr_3)_2.(CN.NH_2)$. *B.* Bei 12-stdg. Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über polymeres Tribromacetonitril bei 100° (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 106). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 184° bis 185° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Eisessig.

Methylaminoperbromdimethylkyanidin $C_6H_4N_4Br_6 = (CN.CBr_3)_2.(CN.NH.CH_3)$. *B.* Durch Stehen einer ätherischen Lösung von polymerem Tribromacetonitril mit wässeriger Methylaminlösung (BR., *J. pr.* [2] **50**, 108). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, fast unlöslich in Alkohol.

Diaminoperbrommonomethylkyanidin $C_4H_4N_5Br_3 = (CN.CBr_3).(CN.NH_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer ätherischen Lösung von polymerem Tribromacetonitril mit

conc. überschüssigem Ammoniak (BR., *J. pr.* [2] **50**, 105). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn und $CHCl_3$. Bei längerem Erhitzen mit Alkohol entsteht Bromoform, mit Natronlauge entwickelt es sofort Ammoniak.

Dimethyldiaminoperbrommonomethylkyanidin $C_6H_8N_5Br_3$ = $(CN.CBr_3).(CN.NH.CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von polymerem Tribromacetonitril mit überschüssigem Methylamin (BR., *J. pr.* [2] **50**, 108). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 263—264°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, sehr wenig in heissem Alkohol.

***Jodacetonitril** C_2H_2NJ = $CH_2J.CN$ (*S. 1456*). *Darst.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 112 g Chloracetonitril (S. 802) mit 300 g gepulvertem KJ und 300 g Holzgeist (SCHOLL, *B.* **29**, 2416). — Heftig riechendes Oel. Mit $AgNO_2$ und Benzol entstehen Cyanmethazonsäure (s. u.) und eine Verbindung $C_6H_4O_2N_4$.

***Cyanmethazonsäure** $C_4H_2O_3N_4$ = $C_3H_2N_2(CN)(NO_2)O$ (*S. 1456, Z. 14—7 v. u.*). *B.* {Entsteht neben einem Körper $C_6H_4O_2N_4$ (s. u.) beim allmählichen Eintragen von 46 g $AgNO_2$, vermischt mit 46 g Sand, in ein bis zum Sieden erwärmtes Gemisch aus 50 g Jodacetonitril und 50 g Benzol (SCHOLL,} *B.* **29**, 2418). {Man verdunstet die abfiltrirte Lösung im Wasserbade und fractionirt den Rückstand (je 20 g) im Vacuum.} — Explodirt bei plötzlichem Erhitzen. Beim Kochen mit Wasser entsteht der Körper $C_6H_4O_2N_4$ (s. u.). Wird durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht zersetzt. Beim Auflösen in Alkalien entsteht HCN. Mit Benzylamin und Benzol entsteht Benzylamin-Nitrit.

Verbindung $C_6H_4O_2N_4$. *B.* Entsteht neben Cyanmethazonsäure (s. o.) aus Jodacetonitril und $AgNO_2$ + Benzol (SCH., *B.* **29**, 2420). Bei mehrstündigem Kochen von Cyanmethazonsäure mit viel Wasser (SCH.). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 72°. Löslich in ca. 20 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Ligroïn und kaltem CS_2, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in Aceton. Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge HCN ab. Mit conc. Salzsäure entsteht Oxalsäure.

* **Knallsäure, Carbyloxim** $>C:N.OH$ (*S. 1456*). Zur Constitution s.: NEF, *A.* **280**, 303, SCHOLL, *B.* **32**, 3492. Bei der Einwirkung von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart einer Mischung von $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$ entstehen Syn-Benzaldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd (SCHOLL, *B.* **32**, 3492). Durch Eintragen von Knallquecksilber in erhitztes Phenol entsteht Carbamidsäurephenylester (Hptw. Bd. II, S. 663) (SCH., KACER, *B.* **33**, 51).

* **Knallnatrium** (*S. 1457*). *Darst.* Man schüttelt 32 g Knallquecksilber, vertheilt in 125 ccm Wasser, mit 75 g Natriumamalgam (von 8%) und verdunstet die resultirende Lösung auf Uhrgläsern über CaO und H_2SO_4 (NEF, *A.* **280**, 307; SCHOLL, *B.* **27**, 2018; vgl. EHRENBERG, *J. pr.* [2] **32**, 231). — Liefert mit Salzsäure bei 0° Chlorformaldoxim (S. 490).

* **Knallquecksilber** $Hg.C_2O_2N_2$ (*S. 1457*). *B.* Durch Einwirkung von $HgCl_2$ auf Natriumnitromethan in wässeriger Lösung bei 0° entsteht ein Niederschlag, der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Knallquecksilber liefert (JONES, *Am.* **20**, 33; vgl. NEF, *A.* **280**, 276). — 1 L. wässerige Lösung hält bei 12° 0,71 g und bei 49° 1,7381 g Salz (HOLLEMAN, *R.* **15**, 159). Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, *B.* **32**, 1364.

S. 1457, Z. 3 v. u. statt: „S. 47, 77" lies: „Soc. 47, 77".

Ferroknallnatrium $Na_4Fe(CNO)_6 + 18H_2O$. *Darst.* Aus Knallnatrium und $FeSO_4$ (NEF, *A.* **280**, 385). — Lange, gelbe Nadeln. Unbeständig. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief purpurroth gefärbt.

* **Knallsilber** (*S. 1458*). *B.* Durch Behandlung von Formylchloridoxim (S. 490) oder Acetylformylchloridoxim (S. 697) mit $AgNO_3$ (NEF, *A.* **280**, 310; BIDDLE, *A.* **310**, 19). — *Darst.* Man löst 5 g Silber in 100 ccm Salpetersäure (D: 1,34), giesst die noch warme Lösung in 150 ccm Weingeist von 90% und erwärmt 5—10 Minuten (NEF, *A.* **280**, 308). — 1 L. der wässerigen Lösung hält bei 13° 0,075 g und bei 30° 0,18 g Salz (HOLLEMAN, *R.* **15**, 160). Bei 0° entsteht mit Salzsäure Formylchloridoxim; Jodäthyl erzeugt Aethylcyanat und Aethylcyanurat (NEF, *A.* **280**, 339).

* **Fulminursäure** (*S. 1459*) = Nitrocyanacetamid $CN.CH(NO_2).CO.NH_2$ (?) (N., *A.* **280**, 329).

* **Desoxyfulminursäure, Nitrosocyanacetamid** $C_3H_3O_2N_3 + H_2O$ = $CN.C(:NOH).CO.NH_2 + H_2O$ (*S. 1460*). *B.* Aus Cyannitrosoessigester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (N., *A.* **280**, 332). — Wird durch Kochen mit Natronlauge in Ammoniak, Cyanisonitrosoessigsäure und Isonitrosomalonsäure zerlegt.

* **Isofulminursäure** $C_3H_3O_3N_3$ = $O<\begin{matrix}N{=}C.CO.NH_2\\ \vdots \\ NH.CO\end{matrix}$ (?) (*S. 1460*). *B.* Entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim (S. 490) bezw. Cyanisonitrosoacethydroxamsäure (S. 702) (N., *A.* **280**, 324; vgl. EHRENBERG, *J. pr.*

[2] **30**, 55). Entsteht auch beim Erwärmen von Cyanisonitrosoacethydroxamsäure mit Wasser (N.).

*Fulminuramid $C_3H_4O_2N_4$ (*S. 1460*). {*B.* und *Darst.* siehe Isofulminursäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **30**, 48;} NEF, *A.* **280**, 324). — Leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure. Wird durch $FeCl_3$ tief blutroth gefärbt.

*Dibromnitroacetonitril, Dibromglyoximhyperoxyd $C_2O_2N_2Br_2$ = $\begin{matrix} Br.C:N.O \\ \vdots \quad \vdots \\ Br.C:N.O \end{matrix}$ (*S. 1462*). Liefert mit Anilin Oxaniliddioxim $C_{14}H_{14}O_2N_4$.

S. 1462, Z. 21 v. o. statt: „Scholl, Privatmitth.“ lies: „Scholl, B. 31, 643 Anm.“.

Aminoacetonitril $C_2H_4N_2 = NH_2.CH_2.CN$. *B.* Durch Einwirkung der berechneten Menge alkoholischer Normalsalzsäure auf Methylenaminoacetonitril (s. u.) (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 60; C., *B.* **31**, 2490). Beim Stehen von Methylencyanhydrin mit Ammoniak von 30 % (ESCHWEILER, *A.* **278**, 236). — Chlorhydrat $C_2H_4N_2.HCl$. Krystalle, die sich bei etwa 135° röthlich, bei 155° rothbraun färben und bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Hygroskopisch. Unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Aminoessigsäure-Hydrochlorid und NH_4Cl. Geht beim Stehen mit gesättigter, alkoholischer Salzsäure in das Dichlorhydrat des Glyciniminoäthers über. Wird von salpetriger Säure in der kalten, wässerigen Lösung langsam in Diazoacetonitril übergeführt.

Dimethylaminoacetonitril $C_4H_8N_2 = (CH_3)_2N.CH_2.CN$. *B.* Aus $NH(CH_3)_2$ und $OH.CH_2.CN$ (ESCHWEILER, *A.* **279**, 44). — Flüssig. Kp: 137—138°. D^{20}_0: 0,865.

Methylenaminoacetonitril $C_3H_4N_2 = CH_2:N.CH_2.CN$. *B.* Man trägt allmählich 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN und 1 Mol.-Gew. NH_4Cl in wenig Wasser (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 59). Man säuert nach 2—3 Stunden mit Essigsäure ganz schwach an und lässt 12 Stunden stehen. — Zolllange, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 129,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, beträchtlich löslich in heissem Wasser oder Alkohol. Kalte Salzsäure spaltet in Formaldehyd und Aminoacetonitril. Liefert bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure salzsaures Aminoacetonitril, bei Anwendung überschüssiger, gesättigter, alkoholischer Salzsäure vorwiegend salzsauren Glyciniminoäther (C., *B.* **31**, 2490).

Iminoacetonitril $C_4H_5N_3 = NH(CH_2.CN)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin, gelöst in Wasser, mit 6 Mol.-Gew. Blausäure (ESCHWEILER, *A.* **278**, 230). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Glykolsäurenitrillösung (E., *A.* **278**, 238). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 75°. In Aether schwerer löslich als in Wasser und Alkohol, noch schwerer in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Mol. Verbrennungswärme: 590,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 498). Beim Kochen mit Baryt entstehen Iminoessigsäure $NH(CH_2.CO_2H)_2$ und Ammoniak.

Methyldiglykolamidsäurenitril $C_5H_7N_3 = CH_3.N(CH_2.CN)_2$. *B.* Entsteht neben $NH(CH_3).CH_2.CN$ aus Glykolsäure mit wässeriger Methylaminlösung (ESCHWEILER, *A.* **279**, 41). — Flüssig. Kp: 145—150° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{45}: 70°.

Nitriloacetonitril $C_6H_6N_4 = N(CH_2.CN)_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 100 g Hexamethylentetramin in 500 ccm Wasser mit einer 30—40 %igen Lösung von 120 g HCN und mit 450 g rauchender Salzsäure (E., *A.* **278**, 233). Beim Erwärmen von Glykolsäurenitril mit 1/3 Mol.-Gew. Ammoniak (E.). Man versetzt Formaldehyd-Lösung von 30—40 % mit etwas über 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure, tröpfelt die conc. Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN hinzu und lässt einen Tag stehen (E.) — Salmiakähnliche Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp: 126°. Mol. Verbrennungswärme: 846,2 Cal. (STOHMANN). Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht Nitriloessigsäure, beim Kochen mit Salzsäure entsteht daneben auch Iminoessigsäure.

3. *Propionitril, Aethylcyanid $C_3H_5N = C_2H_5.CN$ (*S. 1462—1463*). *B.* Beim Erhitzen von Aethylisocyanid auf 240° (NEF, *A.* **280**, 296). — Schmelzp.: — 103,5° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Mol. Brechungsvermögen 25,10 (EYKMAN, *R.* **12**, 172; BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214; COSTA, *J.* **1891**, 336). Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *C.* **1900** I, 451. Gegenseitige Löslichkeit von Propionitril und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 453. Dissociirende Wirkung des Propionitrils auf Elektrolyte: DUTOIT, ASTON, *C. r.* **125**, 240. Salzsäuregas, in ein abgekühltes Gemisch aus Propionitril und Eisessig geleitet, wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5.CN + C_2H_3O.OH + 2HCl = C_2H_3O.Cl + C_2H_5.CO.NH_2.HCl$ (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 57).

S. 1462, Z. 13 v. u. statt: „100—150°“ lies: „100—105°“.

Propionitril verbindet sich mit $AlCl_3$ direct zu der Verbindung $2C_2H_5.CN.AlCl_3$ (hexagonale Tafeln; Schmelzp.: 58—60°) und in Gegenwart von CS_2 zu $C_2H_5.CN.AlCl_3$ (Krystallpulver; Schmelzp.: 70—80°), (PERRIER, *Bl.* [3] **13**, 1032). Aus beiden Verbindungen destillirt bei 360° die Verbindung $C_2H_5.CN.2AlCl_3$ (Schmelzp.: 95°) über (P.).

* **Ferrocyanäthyl** $C_{14}H_{20}N_6Fe = (C_2H_5)_4Fe(CN)_6$ (*S. 1463*). Das Mol.-Gewicht wurde kryoskopisch bestimmt; es entspricht der einfachen Formel (Buchböck, *Ph. Ch.* **23**, 157).

* **Cyanurtriäthyl** $(C_2H_5.CN)_3$ (*S. 1463*). *B.* Entsteht neben der Base $C_9H_{16}N_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 532) bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° von festem 2,2-Dichlorpropionitril (s. u.) mit Zinkstaub + Alkohol (Troeger, *J. pr.* [2] **50**, 450). — Beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht die Base $C_9H_{16}N_2$.

* **2(α)-Chlorpropionitril** $C_3H_4NCl = CH_3.CHCl.CN$ (*S. 1463*). *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Milchsäurenitril (S. 812) (Henry, *C.* **1898** II, 22). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{744}: 122—123°. D^{10}: 1,0792.

Polymere Verbindung $(CH_3.CHCl.CN)_3$. *B.* Man löst 100 g festes 2,2-Dichlorpropionitril (s. u.) in warmem Alkohol von 95%, trägt in die noch warme Lösung 300 g granulirtes Zink und 50 g Eisessig ein und erwärmt 2—3 Stunden lang auf 100° (Troeger, *J. pr.* [2] **50**, 447). Man verdünnt die filtrirte Lösung mit Wasser und extrahirt mit Aether. — Flüssig. Flüchtig mit Wasserdampf. Destillirt auch im Vacuum nicht unzersetzt.

3(β)-Chlorpropionitril $C_3H_4NCl = CH_2Cl.CH_2.CN$. *B.* Aus PCl_5 und Hydrakrylsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1471) (Henry, *C.* **1898** II, 22). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{752}: 174—176°. $D^{18,5}$: 1,1443.

* **Festes 2,2-Dichlorpropionitril** $(C_3H_3NCl_2)_3$ (*S. 1464, sub C*). Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat und Kaliumsulfid: Troeger, Hornung, *J. pr.* [2] **57**, 357.

Acetyldithioacetylkyanidin $C_9H_9ON_3S_2 = (CH_3.CS.CN)_2(CH_3.CO.CN)$ (?). *B.* Bei der Einwirkung der berechneten Menge von Kaliumsulfidlösung auf die alkoholische Lösung des festen 2,2-Dichlorpropionitrils: $(CH_3CCl_2CN)_3 + 2K_2S + H_2O = 4KCl + 2HCl + (CH_3CSCN)_2(CH_3COCN)$ (T., H., *J. pr.* [2] **57**, 363). — Ockerbraune Masse, ohne Schmelzpunkt.

Trithioacetylkyanidin $C_9H_9N_3S_3 = (CH_3.CS.CN)_3$. *B.* Zu der alkoholischen Lösung des festen 2,2-Dichlorpropionitrils wird die berechnete Menge einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung nach und nach zugegeben, worauf man auf dem Wasserbade gelinde erwärmt (T., H., *J. pr.* [2] **57**, 360). — Weisse, amorphe Masse, ohne Schmelzpunkt. Unlöslich in organischen Solventien, löslich in alkoholischem Kali und alkoholischem Kaliumsulfid.

2,3-Dibrompropionitril $C_3H_3NBr_2 = CH_2Br.CHBr.CN$. *B.* Aus Propennitril (S. 808) und Brom, beide vermischt mit $CHCl_3$ (Moureu, *A. ch.* [7] **2**, 189). — Heftig riechendes Oel. D^0: 2,161. Kp_{55}: 126—129°.

1(α)-Hydroxylaminopropionitril $CH_3.CH(NH.OH).CN$ *s. Nitril $C_3H_6ON_2$, Hptw. Bd. I, S. 969, Z. 11 v. o.*

4. *Butyronitrile C_4H_7N (*S. 1465—1466*).

1) * ***Propylcyanid***, ***Butannitril*** $CH_3.CH_2.CH_2.CN$ (*S. 1465*). Kp_{750}: 116,3—117° (i. D.). D^{15}: 0,796 (van Erp, *R.* **14**, 15).

2(α)-Chlorbutyronitril $C_4H_6NCl = CH_3.CH_2.CHCl.CN$. *B.* Aus PCl_5 und α-Oxybuttersäurenitril (S. 812) (Henry, *C.* **1898** II, 22). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 142° bis 143°. D^0: 1,0440.

3(β)-Chlorbutyronitril $C_4H_6NCl = CH_3.CHCl.CH_2.CN$. *B.* Aus PCl_5 und β-Oxybuttersäurenitril (S. 812) (H., *C.* **1898** II, 22). — Kp_{760}: 175—176°. D^9: 1,0772.

* **4(γ)-Chlorbutyronitril** $C_4H_6NCl = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CN$ (*S. 1465*). Bei der Reduktion mit Natrium + absolutem Alkohol entstehen Butylamin (S. 606) und γ-Aethoxybutylamin (S. 650).

3,4(βγ)-Dichlorbutyronitril $C_4H_5NCl_2 = CH_2Cl.CHCl.CH_2.CN$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf eine kalte, ätherische Lösung des Nitrils $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CN$ (S. 812, Z. 2 v. u.) (Lespieau, *C. r.* **129**, 225). — Flüssig. Kp_{25}: 113—114°. D^0: 1,314.

Nitril $C_4H_4NClBr_2 = CH_2Br.CBrCl.CH_2.CN$ (?). *B.* Beim Erwärmen des Körpers $C_6H_3ClN_2O_2$ (aus α-Cyanzimmtsäurechlorid) (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1417, Z. 15 v. o.) mit Bromwasser (Fiquet, *A. ch.* [6] **29**, 460). — Täfelchen. Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Cyanacetoxim (Isonitrosobutyronitril) $CH_3.C(:N.OH).CH_2.CN$ *s. S. 547.*

4(γ)-Nitrobutyronitril $C_4H_6O_2N_2 = NO_2.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus Jodbutyronitril und Silbernitrit (Henry, *C.* **1898** II, 887). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und süsslich stechendem Geschmack. Kp: 236° unter Zersetzung. Kp_{35}: 160°. D^{12}: 1,138. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und alkalischen Flüssigkeiten. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure auf 50° entsteht Nitrobuttersäure, auf höhere Temperatur Bernsteinsäure (S. 282) und NH_2OH, HCl.

1(α)-Hydroxylaminobutyronitril $C_4H_8ON_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.OH).CN$. *B.* Man schüttelt 10 g Propionaldoxim (S. 491) mit der Hälfte seines Vol. HCN gut durch und

lässt das Gemisch 2 Tage lang stehen (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1548). — Krystallmasse (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp: 86—87°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Wird von kalter, rauchender Salzsäure in α-N-Hydroxylaminobuttersäure (S. 671) übergeführt. Vitriolöl erzeugt in der Kälte α-Isonitrosobutyramid (S. 703).

2) ****Isopropylcyanid, Methylpropannitril*** $(CH_3)_2CH.CN$ (*S. 1465—1466*).

α-**Nitrosoisobuttersäurenitril** $C_4H_6ON_2 = (CH_3)_2C(NO).CN$. *B.* Durch Oxydation von α-Hydroxylaminoisobuttersäurenitril (S. 547) (PILOTY, *B.* **31**, 1879). — Weisse Masse. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 53° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Bei ca. 80° wird die Schmelze unter heftiger Gasentwickelung farblos und scheidet Krystalle ab. Leicht flüchtig mit Aether- und Wasser-Dämpfen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroïn. Zerfliesst an feuchter Luft zu einem Syrup, aus welchem sich dicke Tafeln abscheiden. Giebt bei weiterer Oxydation Nitroisobuttersäurenitril.

α-**Nitroisobuttersäurenitril** $C_4H_6O_2N_2 = (CH_3)_2C(NO_2).CN$. *B.* Durch Oxydation von Nitrosoisobuttersäurenitril (P., *B.* **31**, 1879). — Spiesse aus Ligroïn. Schmelzp.: 35°. Kp_{45}: 97°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Wird von conc. Salzsäure zu einer schön krystallisirenden Substanz verseift, die bei 110—112° unter Gasentwickelung schmilzt.

α-**Hydroxylaminoisobuttersäurenitril** $(CH_3)_2C(NH.OH).CN$ *s. Nitril* $C_4H_8ON_2$ *Hptw. Bd I, S. 1029, Z. 12 v. u., und Spl. I, S. 547.*

α-**Hydrazoisobutyronitril** $C_8H_{14}N_4 = (CH_3)_2C(CN).NH.NH.C(CH_3)_2.CN$. *B.* Beim Schütteln von 130 g Hydrazinsulfat, gelöst in wenig warmem Wasser, mit der conc. wässerigen Lösung von 130 g KCN und 116 g Aceton (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 22). — Glänzende Blättchen. Grosse, glasglänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser HCN ab. Bromwasser erzeugt Azoisobuttersäurenitril (s. u.).

Dinitrosoderivat $C_8H_{12}O_2N_6 = (CH_3)_2C(CN).N(NO).N(NO).C(CH_3)_2.CN$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 43—44° (TH., H.). Beim Erwärmen mit Wasser auf 60° entsteht Azoisobuttersäurenitril.

Isobuttersäurehydrazoisobutyronitril, Hydrazoisobutyronitrilsäure $C_8H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C(CO_2H).NH.NH.C(CH_3)_2.CN$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. α-Hydrazinoisobuttersäure (S. 675) mit 1 Mol.-Gew. KCN, gelöst in wenig Wasser, und 1 Mol.-Gew. Aceton (TH., H., *A.* **290**, 21). Man fällt nach 1 Tag durch 1 Mol.-Gew. Salzsäure. — Nadeln. Flocken (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser HCN ab.

Azoisobuttersäurenitril $C_8H_{12}N_4 = (CH_3)_2C(CN).N:N.C(CH_3)_2.CN$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 1660 ccm Bromwasser in die mit Salzsäure (2:1) versetzte Lösung von 60 g Hydrazoisobutyronitril (s. o.) in wenig Alkohol (TH., HEUSER, *A.* **290**, 30). — Lange, stark glänzende Nadeln und Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 105—106°, dabei in Stickstoff und Tetramethyläthylencyanid zerfallend. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. NH_3O. Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure von 80% Tetramethylbernsteinsäure und deren Anhydrid.

Allophanyl-Hydrazoisobutyronitril $C_6H_{11}O_2N_5 = NH_2.CO.NH.CO.NH.NH.C(CH_3)_2(CN)$. *B.* Aus Acetonaminobiuret und conc. HCN (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 103). — Wasserklare, prismatische Tafeln und Säulen. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Methylalkohol und Aether. Reducirt alkalische $AgNO_3$-Lösung schon in der Kälte. Wird durch $KMnO_4$ zum Allophanylazoisobutyronitril (s. u.) oxydirt.

Allophanylazoisobutyronitril $C_6H_9O_2N_5 = NH_2.CO.NH.CO.N:N.C(CH_3)_2(CN)$. *B.* Allophanylhydrazoisobutyronitril (s. o.) wird in conc. wässeriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung unter Eiskühlung durch $KMnO_4$ oxydirt (TH., UHLFELDER, *A.* **303**, 104). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp. 127° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform. Mit Alkalien versetzte Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte unter Gasentwickelung.

5. * Valeriansäurenitrile C_5H_9N (*S. 1466*).

1) ****Normales Butylcyanid, Pentannitril*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CN$ (*S. 1466*). α-**Chlorvaleronitril** $C_5H_8NCl = CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CN$. *B.* Durch PCl_5 aus dem Pentanol(2)-Nitril(1) (S. 813) (HENRY, *C.* **1899** I, 194). — Farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. D^{24}: 0,9995. Kp_{764}: 160°.

α-**Dimethylaminovaleronitril** $C_7H_{14}N_2 = C_2H_5.CH_2.CH[N(CH_3)_2].CN$. *B.* Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Pentanol(2)-Nitril(1) (S. 813) (H., *C.* **1899** I, 194). — Kp: 175—176°.

α-Hydroxylaminovaleronitril $C_5H_{10}ON_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH.OH).CN$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Butyraldoxim (S. 491) mit überschüssiger, fast wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1553). — Seideglänzende Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 102°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

2) ****Isobutylcyanid, 2-Methyl-Butannitril(4)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CN$ (*S. 1466*). **2-Methyl-3-Chlor-Butannitril(4),** α-Chlor-Isovaleronitril $C_5H_8NCl = (CH_3)_2CH.CHCl.CN$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Oxyisovaleriansäurenitril (S. 813) (HENRY, *C.* **1898** II, 661). — Farblose, wie Amylverbindungen riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 154°. D^{12}: 0,9922.

3) ****Methyläthylacetonitril, 2-Methyl-Butannitril(1)*** $(CH_3)(C_2H_5)CH.CN$ (*S. 1466*). **2-Methyl-2-Dimethylamino-Butannitril(1),** α-Dimethylamino-Methyläthylacetonitril $C_7H_{14}N_2 = (CH_3)(C_2H_5)C[N(CH_3)_2].CN$. *B.* Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf α-Methyl-α-Oxybuttersäurenitril (S. 813) (H., *C.* **1899** I, 194). — Kp_{762}: 171°.

6. *Nitrile $C_6H_{11}N$ (*S. 1466—1467*).

1) ****Capronitril, 2-Methyl-Pentannitril(5)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CN$ (*S. 1466*). Kp_{760}: 155,48° (LOUGUININE, *C. r.* **128**, 366). $D^{14,2}_4$: 0,8075. Mol. Brechungsvermögen: 47,83 (EYKMAN, *R.* **12**, 172; BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215). Spec. Wärme, latente Verdampfungswärme: LOUGUININE, *C.* **1900** I, 451.

α-Chlorcapronitril $C_6H_{10}NCl = (CH_3)_2CH.CH_2.CHCl.CN$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Oxyisobutylessigsäurenitril (S. 813) (HENRY, *C.* **1898** II, 661). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geschmack. Kp_{755}: 172—173°. D^{12}: 0,984. Unlöslich in Wasser.

βγ-Dibromcapronitril $C_6H_9NBr_2 = (CH_3)_2CBr.CHBr.CH_2.CN$. *B.* Aus dem Nitril $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CN$ (S. 809) und Brom (BRAUN, *M.* **17**, 221). — Krystalle. Schmelzp.: 30°.

α-Hydroxylaminocapronitril $C_6H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.OH).CN$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Isovaleraldoxim (S. 419) mit höchst conc. HCN (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1555). — Krystallfäden (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

2) ****Diäthylacetonitril, 3-Methylnitril-Pentan*** $(C_2H_5)_2CH.CN$ (*S. 1466*). α-Dimethylaminodiäthylacetonitril $C_8H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2C[N(CH_3)_2].CN$. *B.* Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Diäthyloxalsäurenitril (S. 813) (HENRY, *C.* **1899** I, 195). — Kp_{764}: 176—177°.

3) ****Dimethyläthylcarbinolcyanid, 2,2-Dimethyl-Butannitril(1)*** $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.CN$ (*S. 1467*). *Isonitrosodimethyläthylcarbinolcyanid $C_6H_{10}ON_2 = (CH_3)_2C(CN).C(CH_3):NOH$ (*S. 1467*). Liefert bei der Reduction mit Na und siedendem absolutem Alkohol 2-Methyl-3-Aminobutan (S. 611) (TRASCIATTI, *G.* **29** II, 93).

4) ***Methylisopropylacetonitril, 2,3-Dimethyl-Butannitril(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CN$. α-Dimethylaminomethylisopropylacetonitril $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH.C(CH_3)[N(CH_3)_2].CN$. *B.* Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf das entsprechende Oxynitril (S. 813, Z. 8 v. u.) (HENRY, *C.* **1899** I, 195). — Kp: 176—177°.

7. *Nitrile $C_7H_{13}N$ (*S. 1467*).

2) ***2-Methyl-Hexannitril(6)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. **2-Methyl-3,4-Dibromhexannitril** $C_7H_{11}NBr_2 = (CH_3)_2CH.CHBr.CHBr.CH_2.CN$. *B.* Aus βγ-Isoheptennitril (S. 809) durch Br in CS_2-Lösung (STRASSMANN, *M.* **18**, 727). — Perlmutterglänzende Plättchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 67°.

8. *Caprylsäurenitril, Oktannitril $C_8H_{15}N = CH_3.(CH_2)_6.CN$ (*S. 1467*).

α-Chlorcaprylsäurenitril $C_8H_{14}NCl = CH_3.(CH_2)_5.CHCl.CN$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Oxycaprylsäurenitril (S. 814) (HENRY, *C.* **1898** II, 662). — Farblose, wie Oenanthaldehyd riechende Flüssigkeit. Kp_{38}: 124°. Kp_{755}: 217°. D^{12}: 0,959.

α-Hydroxylaminocaprylsäurenitril $C_8H_{16}ON_2 = C_6H_{13}.CH(NH.OH).CN$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Oenanthaldoxim (S. 491) mit einem grossen Ueberschuss von höchst conc. HCN (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1557). — Papierähnliche Masse (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 92—93°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether.

9a. Caprinsäurenitril $C_{10}H_{19}N = C_9H_{19}.CN$. *B.* Aus Dekylamin durch Brom und Alkali (EHESTÄDT, Diss., Freiburg i. B. 1886). — Flüssig. Kp: 235—237°.

9b. Undekannitril $C_{11}H_{21}N = C_{10}H_{21}.CN$. *B.* Aus Undekylamin durch Behandlung mit Brom und Alkali (E., Diss., Freiburg i. B., 1886). Flüssig. Kp: 253—254°.

10. *Lauronitril, Dodekannitril $C_{12}H_{23}N = C_{11}H_{23}.CN$ (*S. 1467*). — Dilauronitrilhydrobromid $(C_{12}H_{23}N)_2.HBr$. Schmelzp.: 75,5—76° (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2847). Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

12. *Myristonitril $C_{14}H_{27}N = C_{13}H_{27}.CN$ (*S. 1467*). Kp_{13}: 169°. Kp_0: 86° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1324). — Dimyristonitrilhydrobromid $(C_{14}H_{27}N)_2.HBr$. Schmelzpunkt: 79,5—80,5° (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2847).

13. *Palmitonitril $C_{16}H_{31}N = C_{15}H_{31}.CN$ (*S. 1468*). Kp_{13}: 193°. Kp_0: 108° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1324). — Dipalmitonitrilhydrobromid $(C_{16}H_{31}N)_2.HBr$. Schmelzpunkt: 84—85° (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2847).

15. *Stearonitril $C_{18}H_{35}N = C_{17}H_{35}.CN$ (*S. 1468*). Kp_{13}: 214°. Kp_0: 128° (K., W.). — Distearonitrilhydrobromid $(C_{18}H_{35}N)_2.HBr$. Schmelzp.: 88,5—89,5° (E., W.).

15a. Cerotinsäurenitril $C_{26}H_{51}N = C_{25}H_{51}.CN$. Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 209). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

15b. Melissinsäurenitril $C_{30}H_{59}N = C_{29}H_{59}.CN$. Schmelzp.: 70° (M., *A. ch.* [7] **7**, 212). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol.

B. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 1468—1469*).

(Vor 1.) Propennitril $C_3H_3N = CH_2:CH.CN$. *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. Propenamid oder Hydracrylsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1471) mit 2 Thln. P_2O_5 (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 187).

1. *Nitrile C_4H_5N (*S. 1468*).

1) ****Crotonsäurenitril, Buten(2)-Nitril(1)*** $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.CN$ (*S. 1468*). *B.* Bei Einwirkung von P_2O_5 auf α- oder β-Oxynormalbutyronitril (S. 812) (HENRY, *C.* **1898** II, 662). — Kp: 118—119°.

* **Allylcyanidalkoholat, β-Aethoxylbuttersäurenitril** $C_6H_{11}ON = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ (*S. 1468*). Bei der Reduction mit Natrium (+ absolutem Alkohol) entsteht γ-Aethoxybutylamin (S. 650) (LUCHMANN, *B.* **29**, 1425).

2) ***Vinylacetonitril, Buten(1)-Nitril(4)*** $CH_2:CH.CH_2.CN$. **Brombuten(1)-Nitril(4)** $C_4H_4NBr = CHBr:CH.CH_2.CN$. *B.* Durch Einwirkung von CNK auf β-Epidibromhydrin (S. 50) (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 274). — Kp_{28}: 95—98°.

3) ***α-Methylacrylsäurenitril, 2-Methyl-Propen(1)-Nitril(3)*** $CH_2:C(CH_3).CN$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf Oxyisobuttersäurenitril (S. 498) (HENRY, *C.* **1898** II, 662). — Farblose, stark riechende und bitterschmeckende Flüssigkeit. Kp_{760}: 90—92°. D^{18}: 0,7991. Unlöslich in Wasser.

4) ***Aethylenacetonitril, Cyclopropancarbonsäurenitril*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}\!>\!CH.CN$. *B.* γ-Chlorbutyronitril (S. 805) wird wiederholt über Kaliumhydrat destillirt (H., *R.* **18**, 228; vgl. *C.* **1898** II, 662; **1899** I, 975). — Farblose, angenehm riechende. stechend schmeckende Flüssigkeit. Kp_{760}: 135°. D^{16}: 0,911. Liefert beim Kochen mit wässeriger Kalilauge Trimethylencarbonsäure (S. 193).

2. *Nitrile C_5H_7N (*S. 1468*).

1) ****Tetramethylencarbonsäurenitril*** $CH_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}\!>\!CH.CN$ (*S. 1468*). *Darst.* Kleine Portionen (6 g) von α-Cyantetramethylencarbonsäure (S. 681) werden über 160° erhitzt und schliesslich mehrmals destillirt (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* **75**, 932). — Flüssig. Kp_{760}: 148° bis 149°. Giebt beim Verseifen Tetramethylencarbonsäure (S. 195).

2) ***Allylacetonitril, Penten(1)-Nitril(5)*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CN$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 140°. D^{13}: 1,1803. Unlöslich in Wasser (HENRY, *C.* **1898** II, 663).

3) *β-Aethylacrylsäurenitril, Penten(2)-Nitril(1)* $CH_3.CH_2.CH:CH.CN$. *B.* Aus dem Pentanol(2)-Nitril(1) (S. 813) durch Destilliren über P_2O_5 (H., *C.* **1899** I, 194). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. D^{24}: 0,8239. Kp_{762}: 140°.

4) ***Pentennitril*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CN$ oder $CH_3.CH_2.CH:CH.CN$. *B.* Man erhitzt die Nitrilsäure $C_6H_7O_2N$ aus Cyanessigsäure und Propionaldehyd (S. 681, Nr. **2**, 2) auf 100° (Strassmann, *M.* **18**, 734). — Betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 147—150°. Addirt Brom.

5) *ββ-Dimethylacrylsäurenitril, 2-Methyl-Buten(2)-Nitril(4)* $(CH_3)_2C:CH.CN$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf α-Oxyisovaleriansäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1471) (Henry, *C.* **1898** II, 662). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 140—142°. D^{14}: 0,8292. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

6) *αβ-Dimethylacrylsäurenitril, 2-Methyl-Buten(2)-Nitril(1)* $CH_3.CH:C(CH_3).CN$. *B.* Aus dem α-Methyl-α-Oxybuttersäurenitril (S. 813) durch Wasserentziehung mittels P_2O_5 oder PCl_5 (H., *C.* **1899** I, 194). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp_{767}: 124—125°. D^{24}: 0,8143.

3. * Nitrile C_6H_9N (*S. 1468*).

2) *2-Methyl-Penten(2)-Nitril(5)* $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Cyan-4-Methylpenten(?)-Säure (S. 681) über den Schmelzpunkt (Braun, *M.* **17**, 221). — Flüssig. Kp: 166°. Kp_{20}: 65°. Nimmt direct Brom auf. Beim Behandeln mit rauchender Salzsäure entsteht Isocaprolacton (S. 227).

3) *β-Isopropylacrylsäurenitril, 2-Methyl-Penten(3)-Nitril(5)* $(CH_3)_2CH.CH:CH.CN$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{754}: 154—155°. D^{16}: 0,8268. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton (Henry, *C.* **1898** II, 662).

4) *α-Aethyl-β-Methylacrylsäurenitril, 2-Aethyl-Buten(2)-Nitril(1)* $CH_3.CH:C(C_2H_5).CN$. *B.* Aus dem Diäthoxalsäurenitril (S. 813) durch Destillation über P_2O_5, sowie durch Einwirkung von PCl_5 und darauf folgende Destillation des entstandenen Chlorproductes über trockenem Kali (H., *C.* **1899** I, 195). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. Kp: 143—145°. D^{22}: 0,8343.

5) *Trimethylacrylsäurenitril, 2,3-Dimethyl-Buten(2)-Nitril(1)* $(CH_3)_2C:C(CH_3).CN$. *B.* Aus dem 2,3-Dimethylbutanol(2)-Nitril(1) (S. 813) durch Destilliren über P_2O_5, sowie aus dem bei der Einwirkung von PCl_5 intermediär entstehenden $CN.C(CH_3)Cl.CH(CH_3)_2$ durch Destillation über Kali (H., *C.* **1899** I, 195). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. D^{18}: 0,8447. Kp_{760}: 155—157°.

6) *Cyclopentancarbonsäurenitril* $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH.CN\\CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Jodcyclopentan (S. 57) und KCN bei 200° (Gärtner, *A.* **275**, 335). — Flüssig. Kp: 170—171°.

3a. βγ-Isoheptennitril, 2-Methyl-Hexen(3)-Nitril(6) $C_7H_{11}N = (CH_3)_2CH.CH:CH.CH_2.CN$.

B. Aus der 2-Cyan-5-Methylhexen(?)-Säure(1) (S. 681) durch Erhitzen auf 100° (Strassmann, *M.* **18**, 726). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{18}: 80°. Kp: 175°. Liefert ein Dibromid. Wird durch Kochen mit Kalilauge zu βγ-Isoheptensäure (S. 199) verseift; daneben entsteht β-Oxyisoheptylsäure (S. 229). Durch kalte, conc. Salzsäure entsteht βγ-Isoheptensäure und Isoheptolacton (Hptw. Bd. I, S. 573, Z. 28 v. u.).

4. * Nitrile $C_8H_{13}N$ (*S. 1469*).

2) *n-Amylacrylsäurenitril, Okten(2)-Nitril(1)* $CH_3.(CH_2)_4CH:CH.CN$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf Oenantholhydrocyanid (Hptw. Bd. I, S. 1472) (Henry, *C.* **1898** II, 663). — Farblose, unangenehm schmeckende Flüssigkeit. Kp_{760}: 197—200°. D^{16}: 0,8318. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

5. * Nitrile $C_{10}H_{17}N$ (*S. 1469*).

2) *Citronellsäurenitril, 2,6-Dimethyl-Okten(2)-Nitril(8)* $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CN$. *B.* Beim Kochen von Citronellaloxim (Hptw. Bd. III, S. 475) mit Essigsäureanhydrid (Semmler, *B.* **26**, 2255; Tiemann, Schmidt, *B.* **29**, 905). — Kp_{14}: 104—106° (T., Sch., *B.* **30**, 35). Kp: 229—231° (Wallach, *A.* **296**, 124). D^{20}: 0,8645 (T., Sch.); 0,856 (W.). n_D^{20}: 1,4545 (T., Sch.); 1,4501 (W.). α_D (l = 1 dm, t = 12°): —6,243° (W.).

3) ***Menthonitril*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CN$? (Formel des Citronellasäurenitrils, vgl. Wallach, *A.* **296**, 120.) *B.* Aus l-Menthonoxim (Hptw. Bd. III, S. 479) und P_2O_5 (W., *A.* **257**, 157). Man trägt 45 g PCl_5 in ein Gemisch aus 30 g Iso-l-Menthonoxim und 80 ccm $CHCl_3$ ein, destillirt das $POCl_3$ auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck ab und destillirt dann über freiem Feuer (W., *A.* **278**, 309). — Flüssig. Kp: 225—226°. D^{20}: 0,8360. n_D^{20}: 1,44456. α_D (l = 1 dm, t = 12°) — 11,493°. In den physikalischen Eigenschaften abweichend von Citronellasäurenitril (s. S. 809, Nr. **5**, 2).

4) ***α-Isopropyl-β-Isobutylacrylsäurenitril, 2,6-Dimethyl-3-Cyan-Hepten(3)*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CN).CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 Thl. 2,6-Dimethyl-3-Methyloxim-Hepten(3) (S. 491) mit 4 Thl. Essigsäureanhydrid (Kohn, *M.* **17**, 140). Aus dem Oxim des Valeraldols (S. 492) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid (K., *M.* **18**, 194). — Flüssig. Kp_{19}: 100°.

C. * Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 1469*).

Diallylacetonitril, 4-Cyan-Heptadiën(1,6) $C_8H_{11}N=(C_3H_5)_2CH.CN$. *B.* Beim Destilliren von Diallylacetamid (S. 707) mit wenig überschüssigem P_2O_5 (Oberreit, *B.* **29**, 2006). — Süss schmeckendes Oel. Kp: 186—188°. Bei der Reduction mit Natrium (+ Alkohol) entsteht Diallyläthylamin (S. 622).

Nitrile $C_9H_{13}N$.

1) ***Camphoceensäurenitril*** $C_8H_{13}.CN$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphenylonoxim (S. 556), oder beim Erhitzen des Oxims mit der vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1,18) oder Salzsäure (Jagelki, *B.* **32**, 1505; Blaise, Blanc, *C. r.* **129**, 888, *Bl.* [3] **23**, 174). Wasserklares, süsslich riechendes Oel. Kp_{15}: 95—100° (J.). Kp: 220—230° (B., B.). Durch Reduction mit Natrium in Alkohol entstehen zwei isomere „Camphoceenamine" $C_9H_{17}N$ (S. 623, Nr. 4 u. 5). Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht Camphoceensäure (S. 213) und eine isomere, flüssige Säure. — Brom und Kaliumpermanganat werden durch das Nitril schnell entfärbt.

2) ***Isolauronolsäurenitril*** $C_8H_{13}.CN$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des Amids aus dem Chlorid (S. 212) durch Einwirkung von Ammoniak (Blanc, *C. r.* **124**, 1363; *A. ch.* [7] **18**, 237). — *Darst.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf das Amid (S. 708). — Farblose, bewegliche, durchdringend campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 205°. D^{15}: 0,9127. Unlöslich in Wasser. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydroisolauronamin $C_8H_{15}.CH_2.NH_2$ (B., *C. r.* **130**, 38).

3) ***Nitril*** $C_9H_{13}N$. *B.* Beim Kochen der beiden isomeren Verbindungen $C_{10}H_{14}ONBr$ (welche aus Campheroxim [Hptw. Bd. III, S. 499] durch folgeweise Behandlung mit KBrO und conc. Schwefelsäure entstehen) mit Natronlauge (½ Stunde). Dann wird mit Dampf abdestillirt und das Destillat ausgeäthert (Forster, *Soc.* **75**, 1148). — Farbloses Oel. Kp_{760}: 198—199°. D^4: 0,9038. Liefert bei 30-stdg. Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge ein Amid $C_9H_{15}ON$ (S. 708, Nr. **2**b, 3).

4) ***Nitril*** $C_9H_{13}N$. *B.* Beim Erhitzen von D-d-Fenchocamphoronoxim (S. 556) mit verdünnter Schwefelsäure (Wallach, *C.* **1899** II, 1052). — Kp: 212—215°.

* **Nitrile** $C_{10}H_{15}N$ (*S. 1469*).

1) * ***Campholensäurenitrile.*** a) *****α-Campholensäurenitril*** (***Campheroxim-anhydrid*** $\begin{matrix}(CH_3)_2.C.CH.CH_2.CN \\ \quad\quad >CH_2 \\ CH_3.C:CH\end{matrix}$) (*S. 1469*). *B.* Je niedriger die Temperatur bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim ist, um so mehr entsteht vom Nitril der α-Säure (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 838). Bei kurzem Erwärmen von Campheroxim (Hptw. Bd. III, S. 499) mit Schwefelsäure von 20% (Tiemann, *B.* **28**, 1083). — *Darst.* Entsteht neben α-Campholensäureamid (S. 708) und Dihydrocampholenlacton (S. 250) bei ¼-stdg. Kochen von 1 Thl. Campheroxim mit 3—4 Thln. verdünnter Schwefelsäure von 25% (T., *B.* **29**, 3007). Man versetzt das Product mit wenig Aether, verdunstet die ätherische Lösung und wäscht den Rückstand erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit warmer, verdünnter Kalilauge. — D^{23}: 0,9152. n_D^{23}: 1,46653 (T.). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von conc. Säuren erst in das β-Nitril (s. u.) und dann in Isoaminocampher übergeführt. Beim Ein-

leiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung entstehen α-Campholensäureäthylester (S. 213) und Isoaminocampher. Wird von alkoholischem Kali viel langsamer in das Amid. als das Nitril der inactiven Säure umgewandelt.

* **α-Campholenamidoxim** $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}.C(:N.OH).NH_2$ (*S. 1469, Z. 19 v. o.*). *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von α-Campholensäurenitril mit wässeriger NH_3O-Lösung {(GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **17**, 2070;} TIEMANN, *B.* **29**, 3008). — Nadeln. — Hydrochlorid: Schmelzp.: 181° (T.).

b) ***β-Campholensäurenitril*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH.CH_2.CN \\ | \quad >CH \\ CH_3.CH.CH\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln des α-Nitrils mit conc. Mineralsäuren (Jodwasserstoffsäure) (T., *B.* **28**, 2167). — *Darst.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Campheroxim mit 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (T., *B.* **28**, 1083; **30**, 243). Man verdünnt das Product mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den mit Natronlauge von 20% und dann mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen, ätherischen Auszug, kocht den Rückstand mit trockenem Silberacetat auf und reinigt das erhaltene Nitril durch Destilliren. — Kp: gegen 225°. D^{20}: 0,90935. n_D^{20}: 1,47047. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei stärkerer Einwirkung von conc. Mineralsäuren entsteht Isoaminocampher (Hptw. Bd. III, S. 496).

2) ***Fencholensäurenitril*** (*S. 1469*). Das nach WALLACH aus Fenchonoxim (Hptw. Bd. III, S. 506) bereitete Nitril ist ein Gemisch von α- und β-Fencholensäurenitril (vgl. S. 214) (COCKBURN, *Soc.* **75**, 501).

a) ***α-Fencholennitril.*** *Darst.* Aus dem entsprechenden Amid (S. 709) durch Erwärmen mit P_2O_5 auf 60° (C., *Soc.* **75**, 505). — Flüssig. Kp: 211—212°. $D^{15,6}$: 0,9136. $[\alpha]_D$: +28,98° in Alkohol. Wird leicht zum Amid, aber nur schwer zur Säure verseift.

b) ***β-Fencholennitril.*** *Darst.* Rein dargestellt aus dem entsprechenden Amid mit P_2O_5 bei 60° (C.). — Klare, farblose Flüssigkeit. Kp: 217—219°. $D^{15,6}$: 0,9203. $[\alpha]_D$: +43,66° in Alkohol.

3) ***Geraniumsäurenitril*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3).CH.CN$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von Citraloxim (Hptw. Bd. III, S. 507) mit 2,5 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2717; BARBIER, *Bl.* [3] **9**, 804). — Oel. Kp_{10}: 110° (T., S.). Kp_{15}: 138° bis 140° (B.). D^{20}: 0,8709. n_D^{20}: 1,4759. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Geraniumsäure (S. 214), Methylheptenol (S. 84) und Methylheptenon (S. 518). Geht beim Schütteln mit Schwefelsäure von 70% in ein Hydrat und dann in Isogeraniumsäurenitril (s. u.) über. — Hydrat $C_{10}H_{15}N + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Geraniumsäurenitril mit conc. Schwefelsäure (B., BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1002). Syrup. Kp_{10}: 152°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 66% auf 100° entsteht Isogeraniumsäurenitril.

4) ***Isogeraniumsäurenitril,*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CN)=C(CH_3) \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von Geraniumsäurenitril mit Schwefelsäure von 70% (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2727; T., SCHMIDT, *B.* **31**, 886; D.R.P. 75062; *Frdl.* **III**, 891). Ist manchmal verunreinigt durch eine höher siedende Substanz $C_{10}H_{17}NO$ (s. u.), die durch Destilliren abgetrennt wird (T., SCH.). — Oel. Kp_{11}: 87—88°. D^{20}: 0,9208. n_D^{20}: 1,4734 (T., SCH.). Kp_{10}: 97° (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1002). Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht die Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ (s. u.). Bei der Oxydation durch Chromsäure entstehen a-Dimethylbernsteinsäure (S. 295), a-Dimethylglutarsäure (S. 302) und wenig Aceton, HCN und die Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ (B., B.). Lässt sich erst bei tagelangem Erhitzen mit wasserhaltigem Kali auf 150° zu einem Amid (vgl. S. 709) verseifen.

Verbindung $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CN).C(CH_3)(OH) \\ CH_2 \text{---} CH_2\end{matrix}>CH_2$ (?). *B.* Neben Isogeraniumsäurenitril bei der Darstellung desselben aus Geraniumsäurenitril. Findet sich in den Fractionen Kp_{10}: 95—130° und scheidet sich in der Kälte ab (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **31**, 887). Beim Erwärmen von Isogeraniumsäurenitril mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1003). — Weisse Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 115° (B., B.); 118° (T., SCHM.). Kp_{10}: 135° (B., B.). Addirt kein Brom und wird beim Kochen mit alkoholischem Kali quantitativ in Isogeraniumsäurenitril verwandelt.

5) ***Pulegensäurenitril*** $\begin{matrix}CH_2.C:C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3).CH_2.CN\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Pulegensäureamid (S. 709) mit 30 g P_2O_5 (WALLACH, *A.* **289**, 351). — Flüssig. Kp: 218—220°. D: 0,8935. n_D^{22}: 1,47047. Bei der Reduction mit Natrium und Holzgeist entsteht eine Base, die ein bei 97—99° schmelzendes Carbamid liefert.

Ca. Nitril einer Säure $C_nH_{2n-6}O_2$.

2,6-Dimethyldekantrien(2,6,8)-Nitril(10), Citrylidenacetonitril $C_{12}H_{17}N$ = $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:CH.CN$. *B.* 65 g Cyanessigsäure (S. 677), 100 g Citral (Hptw. Bd. III, S. 506) und 52 g Pyridin werden auf 100—105° erhitzt (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 413). — Pseudojononähnlich riechendes Oel. Kp_{25}: 152—155°. Polymerisirt sich bei der Destillation.

. .

D. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (S. *1469—1472*).

2. *Glykolsäurenitril $C_2H_3ON = OH.CH_2.CN$ (*S. 1469*). Erstarrt bei —72° (HENRY, *J.* **1890**, 525). Mol. Verbrennungswärme: 257,1 Cal. (const. Vol.) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 961). Ammoniak erzeugt Amino-, Imino- und Nitrilo-Acetonitril (S. 804).

3. *Milchsäurenitrile C_3H_5ON (*S. 1470—1471*).

1) ***α-Aethylidenmilchsäurenitril, Acetaldehydcyanhydrin, Propanol(2)-Nitril(1)*** $CH_3.CH(OH).CN$ (*S. 1470*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Mol. Verbrennungswärme: 421,15 Cal. (const. Vol.) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 961).

Aethyläthermilchsäurenitril $C_5H_9ON = CH_3.CH(O.C_2H_5).CN$. *B.* 1,5 L. Aether werden mit 100 g Chlorcyan (S. 799) versetzt und ca. $^1/_2$ Jahr lang der Einwirkung der Sonne ausgesetzt (COLSON, *Bl.* [3] **13**, 233; *A. ch.* [7] **12**, 234). Durch Einwirkung von PCl_5 auf Milchäthyläthersäureamid (S. 753) (C.). — Flüssig. Kp_{765}: 131°. D^0: 0,894. D^{12}: 0,882. D^{32}: 0,864. Mischbar mit Aether, Alkohol und Eisessig. Schwer löslich in Wasser. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 145° — selbst bei Gegenwart von Silberacetat — nicht verändert. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht das Amid $CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$. Dasselbe Amid entsteht beim Einleiten von Salzsäure in ein abgekühltes Gemisch aus dem Nitril und 3—4 Mol.-Gew. Eisessig (C., *Bl.* [3] **17**, 58).

Isomeres Aethyläthermilchsäurenitril. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Aether ohne Einwirkung von Sonnenlicht (C., *A. ch.* [7] **12**, 237). — Flüssig. Kp_{760}: 129—130°. D^{12}: 0,87. Mischbar mit Wasser.

Essigmilchsäurenitril $C_5H_7O_2N = CH_3.CH(O.C_2H_3O).CN$. *B.* Aus Milchsäurenitril (s. o.) und Acetylchlorid (HENRY, *B.* **24** Ref., 72; COLSON, *Bl.* [3] **13**, 235; *A. ch.* [7] **12**, 241). — Flüssig. Wird bei —75° fest. Kp_{750}: 167°. D^0: 1,052. D^{14}: 1,032. Löslich in 25 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch $AgNO_3$ nicht gefällt, beim Erhitzen mit Alkalien oder Silberacetat oder mit Wasser (auf 140°) in Aldehyd, Essigsäure und Blausäure gespalten. Verbindet sich direct mit Salzsäure; das Chlorhydrat $C_5H_7O_2N.HCl$ wird von kaltem Wasser in NH_4Cl und Diacetyldiacetamid (S. 753) zerlegt.

Propionmilchsäurenitril $C_6H_9O_2N = CH_3.CH(O.C_3H_5O).CN$. *B.* Durch Einwirkung von Propionsäurechlorid (S. 164) auf Milchsäurenitril (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 243). — Flüssig. Kp_{760}: 181—182°. D^0: 1,022. D^{18}: 1,004. Löslich in 30 Thln. Wasser.

4. *Nitrile der Säuren $C_4H_8O_3$ (*S. 1471*).

1) ***α-Oxy-n-Buttersäurenitril (α-Cyanpropylalkohol, Propionaldehydcyanhydrin)*** $C_4H_7ON = CN.CH(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Durch Addition von HCN an Propanal (S. 479) (HENRY, *C.* **1898** I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von süsslich bitterem Geschmack. Unlöslich in CS_2, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. D^{11}: 1,0238. Zerfällt beim Erhitzen wieder.

Acetat $C_6H_9O_2N = CN.CH(O.C_2H_3O).C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Propionaldehydcyanhydrin (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 244; HENRY, *C.* **1898** I, 984). — Flüssig. Kp_{764}: 183°. D^0: 1,019. $D^{12,5}$: 1,006. D^{12}: 1,0027 (H., *J.* **1890**, 667).

2) ***β-Oxy-n-Buttersäurenitril*** $C_4H_7ON = CN.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Cyankalium auf Propylenmonobromhydrin (oder -jodhydrin) (H., *C.* **1898** I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und süsslichem Geschmack. Kp_{757}: 220—221°. Kp_{22}: 123—125°. D^9: 1,0134.

Acetat $C_6H_9O_2N = CN.CH_2.CH(C_2H_3O_2).CH_3$. *B.* Aus dem Oxynitril mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (H., *C.* **1898** I, 984). — Flüssig. Kp_{765}: 210°. D: 1,0253 (H., *J.* **1890**, 667).

*γ-Chlor-β-Oxybuttersäurenitril $C_4H_6ONCl = CN.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$ (*S. 1471, Z. 15—12 v. u.*) (vgl. LESPIEAU, *C. r.* **129**, 225). *Darst.* 150 g Epichlorhydrin (S. 114)

werden mit 70 g CNH auf 60° (im Rohr) erhitzt (L., *C. r.* **127**, 965). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_2: 110—111°. Kp_{15-20}: 140°. Löslich in Wasser.

3) ***γ-Oxy-n-Buttersäurenitril (γ-Cyanpropylalkohol)*** C_4H_7ON = CN.CH_2.CH_2.CH_2.OH. *B.* Aus Trimethylenjodhydrin (S. 79) und Cyankalium oder aus γ-Chlorbutyronitril (S. 805), durch Verwandlung in das Acetat CN.$(CH_2)_3$.O.CO.CH_3 und Verseifung des letzteren mit pulverisirtem Aetzkali (HENRY, *C.* **1898** I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von scharfem, beissendem Geschmack und schwachem Geruch. Kp_{765}: 238—240°. Kp_{68}: 150—151°. Kp_{30}: 140°. D^8: 1,0290. Unlöslich in CS_2, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Wird im Gegensatz zu den Stellungsisomeren, welche mit P_2O_5 Nitrile C_4H_5N geben, beim Erhitzen mit P_2O_5 vollständig verkohlt (H., *C.* **1898** II, 662).

γ-**Methoxybutyronitril** C_5H_9ON = CN.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_3. *B.* Aus Methyl-3-Chlorpropyläther (S. 110) und KCN in wenig Methylalkohol, durch 2—3-stdg. Schütteln bei 100—120° (SCHLINCK, *B.* **32**, 948). — Wasserhelles Oel von durchdringendem, unangenehmem Geruch. Kp: 172—175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

γ-**Aethoxybutyronitril** $C_6H_{11}ON$ = CN.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5. Flüssig. Kp: 185° (HENRY, *C.* **1898** I, 984).

γ-**Acetoxybutyronitril** $C_6H_9O_2N$ = CN.CH_2.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3. *B.* Aus CH_2J.CH_2.CH_2.CH_2.CN und Kaliumacetat (H., *J.* **1890**, 667). — Kp: 237° (H., *C.* **1898** I, 984). D: 1,0578.

5. *Nitrile C_5H_9ON (*S. 1471—1472*).

1) **α-Methyl-α-Oxybuttersäurenitril, 2-Methylbutanol(2)-Nitril(1)*** C_2H_5.C(CH_3,OH).CN (*S. 1471*). *B.* Aus Methyläthylketon (S. 507) durch Addition von HCN (HENRY, *C.* **1899** I, 194). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Kp_{762}: 180°. D^{24}: 0,9212. Dissociirt sich beim Vergasen theilweise.

Acetat $C_7H_{11}O_2N$ = C_2H_5.C(CH_3)(OC_2H_3O).CN. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Nitril (H., *C.* **1899** I, 194). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp_{764}: 195°. D^{24}: 0,9629.

2) ****α-Oxyisovaleriansäurenitril, 2-Methylbutanol(3)-Nitril(4)*** $(CH_3)_2$CH.CH(OH).CN (*S. 1471*). **Acetat** $C_7H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2$CH.CH(OC_2H_3O).CN. *B.* α-Oxyisovalerionsäurenitril wird langsam mit Acetylchlorid versetzt und allmählich erhitzt (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 245). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 192—193° (HENRY, *C.* **1898** II, 661). Kp_{737}: 187°. Kp_{762}: 189° (C.). D^{19}: 0,9745 (H.). Sehr wenig löslich in Wasser.

3) ****α-Oxy-n-Valeriansäurenitril, Pentanol(2)-Nitril(1)*** CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CN (*S 1472*). *B.* Bei der Addition von CNH an n-Butyraldehyd (Hptw. Bd. I, S. 943). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch (HENRY, *C.* **1899** I, 194). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. D^{24}: 0,9367. Destillation über P_2O_5 liefert Penten(2)-Nitril(1) (S. 809).

Acetat $C_7H_{11}O_2N$ = CH_3.CH_2.CH_2.CH($C_2H_3O_2$).CN. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf α-Oxyvaleriansäurenitril (H., *C.* **1899** I, 194). — Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp_{762}: 194°. D^{24}: 0,9696.

6. *Nitrile $C_6H_{11}ON$ (*S. 1472*).

1) ****α-Oxyisobutylessigsäurenitril, 2-Methylpentanol(4)-Nitril(5)*** $(CH_3)_2$CH.CH_2.CH(OH).CN (*S. 1472*). **Acetat** $C_8H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2$CH.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CN. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp_{760}: 204°. D^{19}: 0,960 (HENRY, *C.* **1898** II, 662).

2) ****Diäthoxalsäurenitril, 3-Cyanpentanol(3)*** $(C_2H_5)_2$C(OH).CN (*S. 1472*). *B.* Aus Diäthylketon (S. 509) durch Addition von CNH (H., *C.* **1899** I, 195). — Schwach gelbliche Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp: 184°. D^{22}: 0,9326.

Acetat $C_8H_{13}O_2N$ = $(C_2H_5)_2$C(O.C_2H_3O).CN. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Diäthyloxalsäurenitril (H., *C.* **1899** I, 195). — Kp_{762}: 212°. D^{22}: 0,9612.

3) ***2,3-Dimethylbutanol(2)-Nitril(1)*** $(CH_3)_2$CH.C(CH_3)(OH).CN. *B.* Durch Addition von HCN an Methylisopropylketon (S. 509) (H., *C.* **1899** I, 195). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp_{764}: 182°. D^{18}: 0,9249.

Acetat $C_8H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2$CH.C(CH_3)(OC_2H_3O).CN. Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. Kp_{764}: 212°. D^{18}: 0,9750 (H., *C.* **1899** I, 195).

7. *Nitrile $C_7H_{13}ON$ (*S. 1472*).

2) ***2,2,3-Trimethyl-Butanol(3)-Nitril(4), Cyanhydrin des Pinakolins*** $(CH_3)_3$C.C(CH_3)(OH).CN. *B.* Aus Pinakolin (S. 510), KCN und Salzsäure (CARLINFANTI, *G.* **27** II,

387). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 82—87°, bei 121° noch nicht flüchtig. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. Liefert bei Verseifungsversuchen mit Kalilauge, Salzsäure, Schwefelsäure und H_2O_2 stets Pinakolin zurück.

8. *Nitrile $C_8H_{15}ON$ (*S. 1472*).

1) ****α-Oxycaprylsäurenitril, Oktanol(2)-Nitril(1)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CN$ (*S. 1472*). Acetat $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3.(CH_2)_5.CH(C_2H_3O_2).CN$. Farblose, bitter schmeckende Flüssigkeit. Kp_{760}: 245°. D^{19}: 0,9385 (HENRY, *C.* **1898** II, 662).

2) ***2,2,4-Trimethyl-Pentanol(3)-Nitril(1)*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CN$. Acetat $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH.CH(O.C_2H_3O).C(CH_3)_2.CN$. *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen auf 120° von 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Oxim(1) (S. 492) mit Essigsäureanhydrid (FRANKE, *M.* **17**, 695). — Flüssig. Kp_{16}: 112°.

E. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 1472—1475*).

(Vor 1.) Glyoxylsäurenitril $C_2HON = CHO.CN$.

Iminoformylcyanid $C_2H_2N_2 = NH:CH.CN$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488), vertheilt in Aether, mit festem Aetznatron (NEF, *A.* **287**, 337). — Sublimirt in flachen Rhomboëdern und Prismen. Schmelzp.: 87°. Kp: 120—125°. Sehr flüchtig. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether bei — 5°. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entstehen Ammoniak, Ameisensäure und Formamidin (S. 633). Verdünnte Säuren oder Natronlauge spalten glatt in Ammoniak und Ameisensäure. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung in absolutem Aether fällt „Blausäuresesquichlorhydrat" (vgl. S. 794) aus.

Aethyliminochlorformylcyanid $C_4H_5N_2Cl = C_2H_5N:CCl.CN$. *B.* Durch Erwärmen von Aethylisocyanid (S. 819) mit CNCl (S. 799) auf 70° (N., *A.* **287**, 304). — Stechend riechendes Oel. Kp: 126°.

Als Derivat eines Thioglyoxylsäurenitrils kann das **Chrysean** $[CN.CH(SH)]_2NH$, s. Hptw. Bd. I, S. 1288 u. Spl. I, S. 725, aufgefasst werden.

1. *Brenztraubensäurenitril, Propanonnitril $C_3H_3ON = CH_3.CO.CN$ (*S. 1473*).

*Diacetyldicyanid $\begin{matrix} CH_3.CO.C.C(CH_3).CN \\ N.O \end{matrix}$ (?) (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 576) (*S. 1473*). *B.* Beim Erhitzen von absoluter Blausäure mit Essigsäureanhydrid auf 190° (NEF, *A.* **287**, 348).

2. *Nitrile C_4H_5ON (*S. 1473—1474*).

4) ***Acetessigsäurenitril, Cyanaceton*** $CH_3.CO.CH_2.CN$, *s. Hptw. Bd. I, S. 993.* Imid des Acetessigsäurenitrils $CH_3.C(:NH).CH_2.CN$, *s. Diacetonitril, Hptw. Bd. I, S. 1454 u. Spl. dazu.*

3. *Nitrile C_5H_7ON (*S. 1474*).

3) ****Methylacetylacetonitril, 2-Methyl-Butanon(3)-Nitril(1)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CN$ (*S. 1474*). Acetopropiodinitril, α-Iminoäthylcyanäthyl $C_5H_8N_2 = CH_3.C(:NH).CH(CH_3).CN$. *B.* Beim Eintragen von 9 g Natrium in die Lösung von 12,3 g Acetonitril (S. 801) und 16,5 g Propionitril (S. 804) in der vierfachen Menge absoluten Aethers (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 104). — Schmelzp.: 113°.

4) ***Crotonalcyanhydrin, Penten(2)-ol(4)-Nitril(5)*** $CH_3.CH:CH.CH(OH).CN$. *B.* Aus Crotonaldehyd (S. 482) durch Behandeln der ätherischen Lösung bei — 10° mit kleinen Portionen Cyankalium und Salzsäure (FITTIG, SCHAAK, *A.* **299**, 34). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{15}: 132° bis 134°, unter theilweisem Zerfall in HCN und Crotonaldehyd (F., *B.* **29**, 2583). Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol, unlöslich in CS_2, Ligroïn und Wasser. Giebt in ätherischer Lösung mit conc. Salzsäure in der Kälte α-Oxypentensäure (S. 242), beim Kochen mit Salzsäure aber Lävulinsäure (S. 241).

4. *Nitrile C_6H_9ON (*S. 1474*).

2) ****α-Propionylcyanäthyl, 2-Methyl-Pentanon(3)-Nitril(1)*** $CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3).CN$ (*S. 1474*). *Dipropionitril, α-Iminopropylcyanäthyl $C_6H_{10}N_2 = C_2H_5.C(:NH)$.

$CH(CH_3).CN$ (*S. 1474*). Liefert mit Diazobenzolchlorid + Natriumacetat eine bei 151° schmelzende Verbindung $C_{12}H_{14}N_4$ (?) (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 103).

*Aminometyläthylisoxazol (*S. 1475*) *ist hier zu streichen; vgl. Hptw. Bd. IV, S. 528 u. Spl. dazu.*

*S. 1475, Z. 14 v. u. statt: „Bl. **51**" lies: „Bl. [3] **1**".*
S. 1475, Z. 11 v. u. statt: „1549" lies: „549".

6. *Nitrile $C_8H_{13}ON$ (*S. 1475*).

*S. 1475, Z. 6 v. u. statt: „**51**" lies: „[3] **1**".*
S. 1475, Z. 6 v. u. statt: „Schmelzp." lies: „Siedepunkt".

2) * ***Suberonhydrocyanid*** $HO.C_7H_{12}.CN$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1010 u. Spl. I, S. 517.*

7. *Nitril einer Oxydihydroisogeraniumsäure $C_{10}H_{17}ON$ =

$(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CN).C(CH_3)(OH)\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}$? *s. Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ S. 811.*

F. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 1475—1476*).

2. Nitrile C_7H_9ON.

1) ***1-Methyl-5-Cyan-Cyclopenten(1)-ol(5)*** $\begin{matrix}CH_3.C=\!=\!=CH\\ C(OH)(CN).CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure in die wässerige Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylcyclopentenon(5) (S. 522) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. KCN (LOOFT, *B.* **27**, 1540). — Nadeln. Schmelzp.: 49°. Kp_{300}: 213°. Kp_{760}: 240° (unter geringer Zersetzung).

2) ***β-Methylpentachlor-R-Pentenoxycyanid*** $C_7H_4Cl_5ON = C_5Cl_5(CH_3)(OH).CN$. *B.* Aus β-Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(3) (S. 523) durch KCN in alkoholischer Lösung (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 171). — Nadeln aus Benzin. Schmelzp.: ca. 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Benzin.

3. 2-Methyl-Okten(2)-on(6)-Nitril(8) $C_9H_{13}ON = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CN$.

B. Durch Einwirkung von Na-Aethylat auf das Isoxazol $C_9H_{13}ON$ aus 2-Methyl-Okten(2)-on(6)-al(8) (S. 487) (LÉSER, *C. r.* **128**, 372). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp: 123—124°. Giebt beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Essigsäure Methylhexenamid (S. 707).

4. Nitrile $C_{11}H_{17}ON$.

1) ***2-Methyl-7-Cyan-Nonen(2)-on(6)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH(C_2H_5)CN$. *B.* Durch Aethylirung von 2-Methyl-Okten(2)-on(6)-Nitril(8) (s. o.) (L. *C. r.* **128**, 372). — Kp_{18}: 140—141°.

2) ***Campholsäurecyanid*** $C_{10}H_{17}O.CN$. *B.* Aus 20 g Campholsäurechlorid (S. 204) und 1,5 g trockenem AgCN bei 100° (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 327). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 33°. Kp: 227°. Wird von Kalilauge in HCN und Campholsäure zerlegt, ebenso beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° in Campholsäure, NH_4Cl und CO.

Fα. Nitril einer Säure $C_nH_{2n-6}O_3$.

Isolauronolylcyanid $C_{10}H_{13}ON = C_8H_{13}.CO.CN$. *B.* Aus Isolauronolylchlorid (S. 212) und AgCN (BLANC, *C. r.* **124**, 1363; *A. ch.* [7] **18**, 236). — Bewegliche, durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 120°. D^{15}: 1,0007. Unlöslich in Wasser. Giebt beim Verseifen mit Kalilauge Kaliumisolauronolat. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht NH_4Cl, Ameseinsäure und Isolauronolsäureäthylester.

G. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ (*S. 1476*).

Cyanhydrin des Isobutyraldols, 2,4,4-Trimethyl-Hexandiol(3,5)-Nitril(6) $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH(OH).CN$. *B.* Bei der Einwirkung einer conc.

wässerigen KCN-Lösung auf Isobutyraldehyd (S. 480) (Kohn, *M.* **19**, 520). — Monoklinholoëdrische Tafeln (Munteanu-Murgoci, *C.* **1899** II, 414). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol. Mit Kalilauge zerfällt das Nitril unter Abspaltung von HCN in Isobuttersäure und Trimethylpentandiol (S. 91). Durch Säuren wird es leicht verseift unter Bildung des Anhydrids der 2,4,4-Trimethylhexandiol(3,5)-Säure(6) (S. 274).

H. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 1476—1479*).

b) *Nitrile der zweibasischen Säuren (*S. 1476—1479*).

Dialkylirte Malonitrile entstehen durch Behandeln dialkylirter Cyanessigsäureamide mit P_2O_5: $(CH_3)_2C(CN).CO.NH_2 = (CH_3)_2C(CN)_2 + H_2O$ (Errera, Bertè, *G.* **26** II, 220).

Physiologische und toxische Wirkung der normalen Dinitrile: Heymans, Masvin, *C.* **1897** I, 1240.

1. *Oxalsäurenitril, Cyan $(CN)_2$ (*S. 1476—1478*). *B.* Durch Erhitzen von Phospham PN_2H mit getrocknetem, neutralem Kaliumoxalat auf Dunkelrothgluth: $PN_2H + C_2O_4K_2 = PO_4K_2H + C_2N_2$ (Vidal, D.R.P. 95340; *C.* **1898** I, 542). — Wässerige Cyanlösung, im Rohr auf 100° erhitzt, enthält Oxalsäure, „Azulmsäure", HCN, Harnstoff, CO_2 und NH_3 (Zettel, *M.* **14**, 224). Wässerige Kalilösung von 10%, mit Cyan gesättigt, hält bald Azulmsäure, KCN, KCNO, CO_2, NH_3, aber keine Oxalsäure (Z.). Beim Einleiten von Cyan in Hydrazinhydrat entsteht Carbohydrazimin $C_2H_8N_6$ (Hptw. Bd. IV, S. 1330 u. Spl. dazu). Beim Einleiten von Cyan in Natriumäthylat entstehen NaCN, Na_2CO_3 und Oximinodiäthyläther (Hptw. Bd. I, S. 1490) (Nef, *A.* **287**, 323). Beim Einleiten von Cyan in eine Lösung von KCN in wässerigem Alkohol entsteht Cyaniminokohlensäureäther (Spl. zu Bd. I, S. 1490) neben wenig Oximinodiäthyläther. Cyan vereinigt sich mit Natriummalonsäure- und Natriumacetessigsäure-Aethylester (W. Traube, *B.* **31**, 191). Ueber die Anlagerung von Cyan an Acetessigester und Acetylaceton vgl.: W. Tr., *B.* **31**, 2938. — Verbindung mit Kupferchlorür $(CN)_2 + Cu_2Cl_2$. Hellgelbe Krystalle (Rabaut, *Bl.* [3] **19**, 786).

2. *Malonsäurenitril, Methylencyanid, Propandinitril $C_3H_2N_2 = CH_2(CN)_2$ (*S. 1478*). *Darst.* Man erwärmt 1 Thl. Cyanacetamid (S. 701) mit 1 Thl. PCl_5 im Vacuum auf 100° und destillirt dann (Hesse, *Am.* **18**, 726). — Kp_{11}: 99°. Kp_{20}: 109°. Löslich in 7,5 Thln. Wasser, in 2,5 Thln. Alkohol, 5 Thln. Aether, 10 Thln. $CHCl_3$ und in 15 Thln. Benzol (Hesse). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214. — Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Gemenge der Salze $Ag.C_3HN_2$ und $Ag_2.C_3N_2$. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Natrium und wenig Alkohol entsteht ein Gemenge von $Na.C_3HN_2$ und $Na_2.C_3N_2$. Aus Malonsäurenitril, Natriumäthylat und Chlorameisensäureester entsteht das Natriumsalz des Dicyanessigsäureesters (S. 678). Liefert mit Hydrazinhydrat 3,5-Diaminopyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 1238). NH_3O erzeugt Cyanäthenylamidoxim und Malonendiamidoxim (Spl. zu Bd. I, S. 1486). Mit Chlorcyan und Natriumäthylat entsteht Cyanoform (S. 819), mit Diazobenzol Mesoxalsäurenitrilphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 720). Mit Nitrosodimethylanilin condensirt sich Malonsäurenitril schon ohne Alkalizusatz (Sachs, *B.* **33**, 961). — $Na.C_3HN_2$ (im Vacuum über H_2SO_4). *B.* Aus 1 g Malonitril und 0,33 g Natrium, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol (Schmidtmann, *B.* **29**, 1171). Krystalle.

Brommalonsäurenitril $C_3HN_2Br = CHBr(CN)_2$. *B.* Beim Versetzen von 10 g Malonsäurenitril, gelöst in wenig Wasser, mit 24,8 g Brom (Hesse, *Am.* **18**, 728). Man erwärmt schliesslich. — Schmelzp.: 65—66°.

Dibrommalonsäurenitril $C_3Br_2N_2 = CBr_2(CN)_2$. *B.* Aus Malonsäurenitril, gelöst in Wasser, mit 4 At. Brom (H., *Am.* **18**, 729). — Schmelzp.: 123,5—124°.

3. *Nitrile $C_2H_4(CN)_2$ (*S. 1478—1479*).

1) ***Bernsteinsäurenitril, Aethylencyanid, Butandinitril*** $NC.CH_2.CH_2.CN$ (*S. 1478—1479*). Löslichkeit in Wasser, Alkohol und verdünntem Alkohol: Schreinemakers, *Ph. Ch.* **27**, 95. Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 274; Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214. Verbindet sich mit Formaldehyd, in Gegenwart von Essigsäure und wenig Vitriolöl, zu Methylendisuccinimid (S. 771), mit Benzaldehyd, in Gegenwart von Natriumäthylat, zu Benzalcyanpropionsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1867) und mit Anisaldehyd zu p-Methoxybenzalsuccinamid (Hptw. Bd. II, S. 1964). — Verbindung mit Kupferchlorür $(.CH_2.CN)_2Cu_2Cl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol (Rabaut, *Bl.* [3] **19**, 786).

***Succinaminsäurenitril** $NH_2.CO.CH_2.CH_2.CN$ (*S. 1479*) *vgl. 3-Cyanpropionamid Hptw. Bd. I, S. 1245 u. Spl. I, S. 703.*

4. *Nitrile $C_5H_6N_2$ (*S. 1479*).

2) ****Brenzweinsäurenitril, Methylbutandinitril(4)*** $CH_3.CH(CN).CH_2.CN$ (*S. 1479*). *B.* Entsteht neben β-Aethoxylbuttersäurenitril (S. 808) bei 6—7-stdg. Erhitzen auf 100°, unter beständigem Umrühren, von 200 g Allyljodid (S. 56) mit 150 g gepulvertem KCN und 200 g absolutem Alkohol (Euler, *B.* **28**, 2953). Man lässt unter Umrühren erkalten, verdunstet den Alkohol aus der filtrirten Lösung und destillirt im Vacuum. — Kp_{20}: 130—140°.

3) ****Aethylmalonsäurenitril, 2-Cyan-Butannitril(1)*** $C_2H_5.CH(CN)_2$ (*S. 1479*). *B.* Cyanbutyramid (S. 704) wird mit Phosphorpentachlorid bei 26 mm Druck erhitzt und destillirt (Hessler, *Am.* **22**, 185). — Oel. Kp_{20}: 90—91°. Kp_{746}: 200°. Schwer löslich in Wasser. — $C_5H_5N_2Na = C_2H_5.C(CN):C:N.Na$. Sehr zersetzlich. — $C_5H_5N_2Ag$. Sehr zersetzlich. Spaltet schon bei 0° Silbercyanid ab.

4) ***Dimethylmalonsäurenitril, 2,2-Dimethylpropandinitril*** $(CH_3)_2C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanisobutyramid (S. 704) mit 1 Mol.-Gew. P_2O_5 auf 170° (Errera, Bertè, *G.* **26** II, 224). Aus dem Di-Silber- oder Di-Natrium-Salz des Malonsäurenitrils (s. o.) mit CH_3J (Hesse, *Am.* **18**, 732, 738). — Krystalle (aus Ligroïn). Riecht campherartig. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln. Schmelzpunkt: 31—32°. Kp: 169,5° (i. D.). Kp_{22}: 62—66°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

6. *Nitrile $C_7H_{10}N_2$ (*S. 1479*).

2) ***Diäthylmalonsäurenitril, 3,3-Dicyanpentan*** $(C_2H_5)_2C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyandiäthylacetamid (S. 704) mit P_2O_5 auf 170° (Errera, Bertè, *G.* **26** II, 223). Aus dem Di-Silber- oder Di-Natrium-Salz des Malonsäurenitrils (s. o.) und C_2H_5J (Hesse, *Am.* **18**, 731, 739). — Schmelzp.: 44—45°. Sehr flüchtig. Kp: 195—195,5° (i. D.). Kp_{24}: 91—93° (H.). Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Cyandiäthylacetamid.

6a. Tetramethyläthylencyanid, 2,2,3,3-Tetramethylbutandinitril $C_8H_{12}N_2$ = $(CH_3)_2C(CN).C(CH_3)_2.CN$.

B. Beim Erhitzen von Azoisobuttersäurenitril (S. 806) mit Wasser fast bis zum Sieden (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 39): $C_8H_{12}N_4 = C_8H_{12}N_2 + N_2$. — Lange, glänzende Blätter und Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Sehr flüchtig.

6b. Nitrile $C_9H_{14}N_2$.

1) ***Azelaïnsäurenitril, Nonandinitril*** $CN.(CH_2)_7.CN$. *Darst.* Durch Einwirkung von 2 Thln. PCl_5 auf 1 Thl. des fein gepulverten Amids (S. 776) (Solonina, *Ж.* **29**, 410; *C.* **1897** II, 848). — Dickes Oel. Kp_{19-20}: 195—196°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei Erhitzen mit KHO und HCl langsam, aber quantitativ in Azelaïnsäure (S. 308) überführbar.

2) ***Dipropylmalonsäurenitril, 4,4-Dicyanheptan*** $(C_3H_7)_2C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyandipropylacetamid (S. 705) mit P_2O_5 auf 170° (Errera, Bertè, *G.* **26** II, 222). — Dicke Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46—47°. Kp: 223,5° (i. D.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen Dipropylacetamid (S. 705) und 4[1]-Amino-4-Methylheptan (S. 613).

I. *Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 1479—1480*).

*Halbnitrile der Säuren $C_5H_6O_4$ (*S. 1479*).

Cyantrimethylencarbonsäureamid $C_5H_6ON_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CN).CO.NH_2$. *B.* Beim Schütteln des entsprechenden Esters (S. 680) mit starkem Ammoniak (Carpenter, Perkin, *Soc.* **75**, 926). — Weisse, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 160°.

Cyanacetylaceton $CN.CH(COCH_3)_2$ *s. S. 531.*

K. *Nitrile der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff (*S. 1480*).

Allylalkoholdicyanid, Dicyanpropylalkohol, Nitril der Methylolbutandisäure $C_5H_6ON_2 = CH_2(CN).CH(CN).CH_2.OH$ *s. Hptw. Bd. I, S. 246.*

Diacetobrenztraubensäurenitril $C_7H_7O_3N = (CH_3.CO)_2CH.CO.CN$.

Monimid, Cyaniminomethyl-Acetylaceton $C_7H_8O_2N_2 = (CH_3.CO)_2CH.C(:NH).CN$ *B.* Durch Einleiten von Cyan in alkoholische Acetylacetonlösung (S. 530) bei 0°, in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. Traube, *B.* **31**, 2944). — Blättchen aus Alkohol. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 129—131°, unter Braunfärbung. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leichter in heissem Benzol. Wird von NaOH in HCN und Cyanacetylaceton (S. 531) zerlegt, von einer Lösung von wenig Natrium in Alkohol in eine isomere Verbindung ($\alpha\beta$-Diimido-γ-Diacetyltrimethylen?) übergeführt. Vereinigt sich bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat in Alkohol mit Acetylaceton zu $\alpha\alpha$-Tetraacetyl-$\beta\beta$-Diiminobutan (S. 546), mit Acetessigester zu Diimidodiacetylmethylcyclopentencarbonsäureester (S. 424).

L. *Nitrile der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff (*S. 1480—1482*).

1. *Tetraacetylarabonsäurenitril $C_{13}H_{17}O_8N = CH_2(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CN$ (*S. 1480*). *Darst.* Aus l-Arabinosoxim (S. 565) durch Acetanhydrid und Natriumacetat bei kurzem Kochen. Scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser aus (Wohl, *B.* **32**, 3667). — Krystalle aus Wasser. Liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Ag_2O in Gegenwart von wenig Ammoniak l-Triacetylerythrose (S. 563), in Gegenwart von viel Ammoniak l-Erythrosediacetamid (S. 563).

1a. Rhamnonsäurenitril $C_6H_{11}O_4N = CH_3.(CH.OH)_4.CN$.

Tetraacetylderivat $C_{14}H_{19}O_8N = CH_3.(CH.O.C_2H_3O)_4.CN$. *B.* Aus Rhamnoseoxim (S. 105), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (E. Fischer, *B.* **29**, 1380). — Krystalle (aus Alkohol von 70%). Schmelzp.: 69—70°. Recht leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Mit ammoniakalischer Ag_2O-Lösung entsteht Methyltetrosediacetamid (S. 564). Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Methyltetrose (S. 563).

1b. Nitrile $C_4H_4O_2N_2$.

1) ***Traubensäurenitril*** $(OH)_2C_2H_2(CN)_2$. *B.* Entsteht neben Mesoweinsäurenitril (s. u.) aus Glyoxal (S. 485) und HCN (Pollak, *M.* **15**, 480). Isolirt als Diacetylderivat.

Diacetylderivat $C_8H_8O_4N_2 = \begin{matrix} C_2H_3O_2.CH.CN \\ \cdot \\ C_2H_3O_2.CH.CN \end{matrix}$. Glänzende Nadeln (aus Aether). Monokline (Lang, *M.* **15**, 482) Tafeln und Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 97—98° (corr.). Verseifung mit Salzsäure liefert Traubensäure.

2) ***Mesoweinsäurenitril*** $(OH)_2C_2H_2(CN)_2$. *B.* Entsteht neben Traubensäurenitril bei 1-stdg. Erhitzen auf 85° von alkoholischer Glyoxallösung von 25% mit einer Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol (etwa 0,35 g CNH in 1 ccm) (Pollak, *M.* **15**, 471). — Glänzende, monokline (Stengel, *M.* **15**, 473) Tafeln und Säulen (aus Aether). Dünne Blättchen. Schmelzp.: 131° (corr.), unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Fuselöl, fast unlöslich in CS_2. Verseifung mit Salzsäure liefert Mesoweinsäure.

Diacetylderivat $C_8H_8O_4N_2 = C_4H_2N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Glänzende, trimetrische (Lang, *M.* **15**, 476) Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 75—77° (corr.).

2. *Nitrile $C_6H_8O_2N_2$ (*S. 1480—1481*).

2) ****Diacetyldicyanhydrin*** $CH_3.C(OH)(CN).C(OH)(CN).CH_3$ (*S. 1480*). **Dibromderivat**, Dicyanhydrin des Dibromdiacetyls (S. 530) $C_6H_6O_2N_2Br_2 = CH_2Br.C(OH)(CN).C(OH)(CN).CH_2.Br$. Stark glänzende, feine Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 177°, unter Zersetzung (Keller, Maas, *C.* **1898** I, 24).

3a. Trimethyldioxyglutarsäurenitril $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_3.C(OH)(CN).CH(CH_3).C(CH_3)(OH).CN$. *B.* Beim Eintröpfeln unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,19) in

ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. 3-Methylpentandion(2,4) (S. 533) und 2 Mol.-Gew. KCN, gelöst in wenig Wasser (ZELINSKY, TSCHUGAJEW, *B.* **28**, 2940). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 124—125° (unter geringer Zersetzung).

4. *Cyanoform, Methintricarbonsäurenitril $C_4HN_3 = CH(CN)_3$ (*S. 1481*) $= C(CN)_2:C:NH$ (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 641). *Die im Hptw. vorhandenen Angaben über Cyanoform sind zu streichen; vgl. Longi, Mazzolino, G.* **26** *I, 274.* *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von Chlorcyangas (S. 799) oder besser von Bromcyan (S. 800) (H., O., *B.* **32**, 643), unter Kühlung, in die mit 0,66 g Natrium (gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol) versetzte Lösung von 1 g Malonitril (S. 816) in 2 ccm absolutem Alkohol (SCHMIDTMANN, *B.* **29**, 1172). — Die wässerige Lösung ist sehr beständig, reagirt stark sauer, neutralisirt scharf 1 Aeq. Alkali und besitzt sehr starkes Leitungsvermögen (H., O., *B.* **32**, 645). — Ammoniumsalz $NH_4.C_4N_3 = (CN)_2C:C:N.NH_4$. Durch Sättigen der ätherischen Lösung mit Ammoniak. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 183°, unter Zersetzung. Giebt mit Ammoniak eine flüssige Verbindung (H., O.). — $Na.C_4N_3$ (über H_2SO_4). Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in siedendem, absolutem Alkohol und in Wasser. Wird durch $FeCl_3$ röthlichbraun gefärbt. — $Ag.C_4N_3$. Käsiger Niederschlag. Giebt mit Jodmethyl Tricyanäthan (s. u.) (H., O.).

Verbindung mit Methylalkohol $C_4HN_3 + CH_3.OH$ (bei 100°) = Dicyanacetiminomethyläther $(CN)_2CH.C(:NH).OCH_3$ (H., O., *B.* **32**, 647). Platte Täfelchen. Schmelzp.: 214—215° (unter Zersetzung) (SCHMIDTMANN, *B.* **29**, 1174). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aether.

Verbindung mit Aethylalkohol $C_4HN_3 + C_2H_5.OH$ (bei 100°) $= (CN)_2CH.C(:NH).OC_2H_5$. Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 219—220° (unter Gasentwickelung) (SCHM.).

5. *Nitrile $C_5H_3N_3$ (*S. 1481*).

2) ***1,1,1-Tricyanäthan (Methylcyanoform)*** $CH_3.C(CN)_3$. *B.* Cyanoformsilber (s. o.) wird mit Jodmethyl und Aether im Rohr 10 Stunden lang auf 75° erhitzt und der Aether bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 648). — Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 93,5°. Flüchtig. Leicht löslich in allen organischen Solventien, ausser Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, wahrscheinlich primär in Aethylidencyanid und Cyansäure.

M. *Nitrile der Säuren mit 7 und 8 Atomen Sauerstoff (*S. 1482*).

1a. Pentacetylgalactonsäurenitril $C_{16}H_{21}O_{10}N = CH_2(O.CO.CH_3)[CH(O.C_2H_3O)]_4.CN$. *B.* Aus Galactosoxim (S. 568) durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3103). — Weisse Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp: 135°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther und Ligroïn. Wird durch Silberoxydammoniak in die Acetamidverbindung der Lyxose (S. 566) verwandelt.

XXXXVI. *Isonitrile, Carbylamine RNC (*S. 1482—1483*).

A. *Isonitrile $C_nH_{2n-1}N$ (*S. 1482—1483*).

1. *Methylisocyanid, Isoacetonitril, Methylcarbylamin $C_2H_3N = CH_3.NC$ (*S. 1482 bis 1483*). Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100° und darauf folgendem Zusatz von Wasser entsteht Benzoylameisensäuremethylamid (Hptw. Bd. II, S. 1598).

2. *Aethylisocyanid, Aethylcarbylamin $C_3H_5N = C_2H_5.NC$ (*S. 1483*). Dichte und Brechungsvermögen: COSTA, *J.* **1891**, 336. Geht bei 3-stdg. Erhitzen auf 240° in Propionitril (S. 804) über (NEF, *A.* **280**, 296). Beim Erhitzen mit Schwefel ($+ CS_2$) auf 120° entsteht Aethylsenföl (S. 742) (N.). Beim Erhitzen mit alkoholischem H_2S auf 100° wird Thioformäthylamid (S. 697) gebildet. Verbindet sich bei —10° mit $ClOC_2H_5$ zu Aethylchlorformiminoäther (S. 840). Verbindet sich direct mit CNCl.

Chlorid $C_3H_5N.Cl_2$. *B.* Man tröpfelt 5,5 ccm SO_2Cl_2 in ein auf —15° abgekühltes Gemisch aus 5 ccm Aethylisocyanid und 20 ccm absolutem Aether (NEF, *A.* **280**, 298). — Oel. Kp: 102°.

4. * Carbylamine C_5H_9N (*S. 1483*).

2) ***Tert. Butylisocyanid*** $(CH_3)_3C.NC$. *B.* Man lässt 7,6 g tert. Butyljodid (S. 54), mit 15 ccm absolutem Alkohol verdünnt, mit 11 g trockenem AgCN 48 Stunden stehen und digerirt die in Aether unlösliche Salzmasse mit wässeriger Cyankaliumlösung (Nef, *A.* **309**, 154). — Leichtes Oel. Kp: 91°.

XXXXVIa. Säurehydrazide.

Säurehydrazide (Curtius, *J. pr.* [2] **50**, 275) entstehen analog den Amiden bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester, Säurechloride und auch auf Amide. Man stellt sie dar durch Eintragen der Ester in etwas überschüssiges Hydrazinhydrat. Ist der Ester im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein secundäres Hydrazid.

Die *primären Hydrazide* $R.CO.NH.NH_2$ krystallisiren, lösen sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Mit Natriumäthylat oder auch mit Natrium und heissem Xylol entstehen die Natriumsalze.

Symmetrische secundäre Hydrazide entstehen beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung der primären Hydrazide: $2\,CHO.NH.NH_2 + J_4 = CHO.NH.NH.CHO + 4\,HJ + N_2$. Die secundären Säurehydrazide sind gegen Säuren und Alkalien viel beständiger, als die primären.

Salpetrige Säure, wie auch kalte conc. Salpetersäure wandelt die primären Säurehydrazide in *Säureazide* um: $R.CO.NH.NH_2 + HNO_2 = R.CO.N_3 + 2\,H_2O$. Auch durch Diazosalze entstehen Azide aus den Hydraziden.

A. Hydrazide der Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff.

1. Hydrazide der Ameisensäure $H.CO_2H$.

Formhydrazid $CH_4ON_2 = CHO.NH.NH_2$. *B.* Aus Ameisensäureester und Hydrazinhydrat (Pellizzari, *G.* **24** II, 225). Schmelzp.: 54°. — Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit Formamid (S. 696) entsteht 1,2,4-Triazol (Hptw. Bd. IV, S. 1099). Mit alkoholischer Jodlösung entsteht Diformylhydrazin.

s-Diformylhydrazin $C_2H_4O_2N_2 = CHO.NH.NH.CHO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100—130° von überschüssigem Ameisensäureäthylester (S. 141) mit Hydrazinhydrat (Schöfer, Schwan, *J. pr.* [2] **51**, 182). Beim Eintragen von Jod, gelöst in Alkohol, in Formhydrazid, gelöst in absolutem Alkohol (S., S.). — *Darst.* Hydrazinsulfat und trockenes Natriumformiat werden auf 100° erwärmt (Pellizzari, *R. A. L.* [5] **8** I, 330). — Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei 160° Wasser, Ameisensäure und eine Verbindung, die zu Ameisensäure und s-N-Dihydrotetrazin (S. 846) verseift werden kann (P.). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin Formylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 662). — $Na.C_2H_3O_2N_2$ (bei 100°). *Darst.* Durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Diformylhydrazin bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (Harries, *B.* **27**, 2277). Nadeln. Aeusserst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Na_2.C_2H_2O_2N_2$. Nadeln (H.). Aeusserst löslich in Wasser. — $Pb.C_2H_2O_2N_2$. *B.* Beim Fällen von eiskalter Dinatriumdiformylhydrazinlösung mit neutralem Bleiacetat (Harries, Klamt, *B.* **28**, 503). Amorpher Niederschlag.

Dimethyldiformylhydrazin $C_4H_8O_2N_2 = CHO.N(CH_3).N(CH_3).CHO$. *B.* Beim Schütteln der wässerigen Lösung des Diformylhydrazinkaliums mit CH_3J und Kalilauge (Harries, Haga, *B.* **31**, 63). — Syrup. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure symmetrisches Dimethylhydrazin (S. 624), neben reichlich Methylamin.

s-Diäthyldiformylhydrazin $C_6H_{12}O_2N_2 = CHO.N(C_2H_5).N(C_2H_5).CHO$.. *B.* Entsteht neben wenig Diformyläthylhydrazin aus dem Bleisalz des Diformylhydrazins und C_2H_5J bei 110° (Harries, *B.* **27**, 2278). — Oel. Kp_{20}: 120—130° (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Acetessigester-Formylhydrazon $C_7H_{12}O_3N_2 = HCO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Formhydrazid und 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Schöfer, Schwan, *J. pr.* [2] **51**, 182). — Seideglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 91°.

2. Hydrazide der Essigsäure $CH_3.CO_2H$.

Acethydrazid $C_2H_6ON_2 = CH_3.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus Essigester und Hydrazinhydrat (Sch., Sch., *J. pr.* [2] **51**, 185). — *Darst.* Man tröpfelt langsam 110 g Essigsäureäthylester

auf 75 g, auf dem Wasserbade erhitztes Hydrazinhydrat, erhitzt 2 Tage lang am Kühler und kühlt dann stark ab. Man schüttelt den gebildeten Brei zweimal mit Aether aus und giesst die überstehende Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird auf 60° erhitzt und dann im Kältegemisch zum Erstarren gebracht (CURTIUS, HOFMANN, *J. pr.* [2] **53**, 524). Man reinigt durch Lösen in heissem $CHCl_3$ und Fällen mit dem halben Vol. Aether. — Zerfliessliche Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67° (C., H.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in absolutem Aether. Verwandelt sich bei 180—190° in Dimethyltetrazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1238) (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 330).

s-Diacetylhydrazin $C_4H_8O_2N_2 = CH_3.CO.NH.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (STOLLÉ, *B.* **32**, 796). Aus Acethydrazid und Essigsäureanhydrid (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 329). *Darst.* Hydrazinsulfat und Natriumacetat (trockenes) werden auf 100° erhitzt und das Product mit Essigsäureanhydrid behandelt (P.) — Blättchen mit 1 Mol.-Gew. H_2O, das bei 80—100° entweicht. Schmelzp.: 140° (P.); 138° (ST.). Kp_{15}: 209°. Leicht löslich in Wasser, sonst schwer löslich. Wird bei 180—190° in Monoacetyldimethyltetrazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1238) verwandelt. Giebt beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln geringe Mengen Dimethylfurodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 518), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak 3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1109) und mit P_2S_5 Dimethylthiodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 520) (ST., *B.* **32**, 797).

a-Diacetylhydrazin $C_4H_8O_2N_2 = H_2N.N(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus seiner Hg-Verbindung, welche aus dem Körper $N_2H_2Hg_2Cl_2$ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht, durch Behandlung mit H_2S (K. A. HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 218). — Blättchen. Schmelzpunkt: 132°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether. Reducirt weder in saurer noch in alkoholischer Lösung. Giebt mit $FeCl_3$ oder K_3FeCy_6 keine Färbung. — $HgN.N(CO.CH_3)_2$. — $CuN.N(CO.CH_3)_2$.

Triacetylhydrazin $C_6H_{10}O_3N_2 = (CH_3CO)_2N.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid, in geringer Menge (STOLLÉ, *B.* **32**, 796). — Zähflüssige Masse. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{15}: 180—183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetracetylhydrazin $C_8H_{12}O_4N_2 = (CH_3CO)_2N.N(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (CUNEO, *C.* **1898** I, 39). Aus Hydrazinhydrat und Essigsäureanhydrid (C.). — Rhombische (FERRO) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 86°. Nicht sublimirbar. Kp_{15}: 141°. In Wasser unter Zersetzung löslich. Spaltet sich bei 300—350° in Dimethylfurodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 518) und Essigsäureanhydrid (STOLLÉ, *B.* **32**, 796).

Aceton-Acetylhydrazon $C_5H_{10}ON_2 = C_2H_3O.NH.N:C(CH_3)_2$. Schmelzp.: 133° (C., HOFMANN, *J. pr.* [2] **53**, 528).

Aceturhydrazid $C_4H_9O_2N_3 = CH_3.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Entsteht neben Diaceturylhydrazin bei kurzem Stehen von 1 Mol.-Gew. reinem Acetursäureester (S. 657) mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 442). Man schüttelt das Product mit Alkohol aus, wobei nur Aceturhydrazid gelöst wird. — Lange Prismen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 115°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Salpetrige Säure erzeugt Aceturazid, das schon im Exsiccator in N_2 und Acetaminomethylcarbonimid (S. 719) zerfällt.

Diaceturylhydrazin $C_8H_{14}O_4N_4 = CH_3.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Entsteht neben Aceturhydrazid (s. o.) aus Acetursäureester und Hydrazinhydrat (R., *J. pr.* [2] **52**, 443). — Krystallpulver. Schmelzp.: 250° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Cyanacethydrazid $C_3H_5ON_3 = CN.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Man versetzt 22,6 g Cyanessigsäureäthylester (S. 677), gelöst in 110 g Alkohol, allmählich mit 10 g Hydrazinhydrat und kocht eine Stunde lang (ROTHENBURG, *B.* **27**, 687). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114,5—115°. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Alkalien entstehen Malonsäure, Ammoniak und N_2H_4. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

s-Acetyl-Cyanacetylhydrazin $C_5H_7O_2N_3 = CN.CH_2.CO.NH.NH.C_2H_3O$. Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (R., *B.* **27**, 688).

Bis-Cyanacetylhydrazin $C_6H_6O_2N_4 = CN.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2CN$. *B.* Aus Cyanacethydrazid und Jod oder beim Erhitzen von Acetessigester-Cyanacetylhydrazon auf 100° (R., *B.* **27**, 689). — Krystallpulver. Schmelzp.: 162°.

Brenztraubensäureäthylester-Cyanacetylhydrazon $C_8H_{11}O_3N_3 = CN.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Cyanacethydrazid in einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäureäthylester (R., *B.* **27**, 688). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

Acetessigsäureäthylester-Cyanacetylhydrazon $C_9H_{13}O_3N_3$ = $CN.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanacethydrazid mit Acetessigester auf dem Wasserbade (R., *B.* **27**, 688). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Geht bei 100° in Bis-Cyanacetylhydrazin (S. 821) über.

Aceton-Cyanacetylhydrazon $C_6H_9ON_3$ = $CN.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$. *B.* Scheidet sich aus beim Erkalten einer heissen Lösung von Cyanacethydrazid in Aceton (R., *B.* **27**, 688). — Nadeln. Schmelzp.: 152°.

B. Hydrazide der Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

I. Hydrazide der Kohlensäure H_2CO_3.

Hydrazincarbonsäureäthylester $C_3H_8O_2N_2$ = $NH_2.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Nitrourethanammon (S. 711) in das Gemisch aus überschüssigem Zinkstaub und 3—4 Mol..Gew. verdünnter Essigsäure (Thiele, Lachman, *A.* **288**, 293). Man lässt 1 Stunde lang stehen. — $C_3H_8O_2N_2.HCl$. Blättchen (aus Holzgeist + Aether). Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrazindicarbonsäure $C_2H_4O_4N_2$ = $OH.CO.NH.NH.CO.OH$ = $(OH)_2C:N.N:C(OH)_2$.

Tetramethyläther, Azinomethylcarbonat $C_6H_{12}O_4N_2$ = $(CH_3O)_2C:N.N:C(OCH_3)_2$. *B.* Aus Isocyantetrabromid (S. 488) und methylalkoholischem Kali in der Kälte (Thiele, *A.* **303**, 71). — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 111°. Schon bei 100° flüchtig. Verdünnte Säuren spalten in Methylcarbonat und Hydrazinsalz.

Hydrazindicarbonsäurediäthylester $C_6H_{12}O_4N_2$ = $C_2H_5.CO_2.NH.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 7,5 g Hydrazinhydrat, verdünnt mit 15 g Alkohol, in mit 3 Vol. absolutem Alkohol verdünnten Chlorameisensäureester (11 g) (Curtius, Heidenreich, *J. pr.* [2] **52**, 476; vgl. *B.* **27**, 774). Man erwärmt 1 Stunde lang auf 100°. — Grosse Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp. 130°. Kp: ca. 250° (unter theilweiser Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, unzersetzt in conc. Ammoniak. Zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien in CO_2, Hydrazin und Alkohol. Mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat bei 100° entsteht das Hydrazinsalz des Bishydrazicarbonyls (S. 831). Reducirt ammoniakalische Silberlösung und beim Kochen Fehling'sche Lösung. Conc. Salpetersäure erzeugt Azodicarbonsäurediäthylester (S. 846).

Azodicarbonsäure $CO_2H.N:N.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Semicarbazid und seine Derivate.

Semicarbazid, Carbaminsäurehydrazid, Hydrazincarbonamid CH_5ON_3 = $NH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Harnstoff mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (Curtius, Heidenreich, *B.* **27**, 56). Aus Hydrazinsulfat und KCNO (Thiele, Stange, *B.* **27**, 31; C., H., *J. pr.* [2] **52**, 465). *Darst.* Aus 130 g Hydrazinsulfat, gelöst in 1 L. Wasser und 55 g Soda, und 85 g KCNO (Th., St., *A.* **283**, 19). Nach 12-stdg. Stehen wird mit Essigsäure angesäuert, und das Semicarbazid mit Benzaldehyd verbunden. Man erwärmt dann 20 g Benzylidensemicarbazid vorsichtig mit 40 g rauchender Salzsäure, fügt so viel Wasser hinzu, dass eben alles in Lösung geht und schüttelt die warme Lösung wiederholt mit Benzol aus. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Hydrochlorid des Semicarbazids aus. — Man trägt allmählich unter Umrühren bei 0° das Gemisch aus 225 g rohem Nitroharnstoff, 1700 ccm conc. Salzsäure und etwas Eis in mit Eis angerührten, überschüssigen Zinkstaub ein, lässt kurze Zeit stehen und versetzt das abgesaugte und mit Kochsalz gesättigte Filtrat mit 200 g Natriumacetat und 100 g Aceton. Das nach mehrstündigem Stehen abfiltrirte Acetonsemicarbazon-Zinkchlorid wird mit NaCl-Lösung und wenig Eiswasser gewaschen und mit conc. Ammoniak (350 ccm auf 200 g der Verbindung) zerlegt (Th., Heuser, *A.* **288**, 312). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 96° (C., H.). Leicht löslich in Wasser, Benzol und $CHCl_3$. Reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Zerfällt beim Liegen in Hydrazodicarbonamid (S. 847) und Hydrazin. Salpetrige Säure erzeugt Carbamidsäureazid (S. 837). Verbindet sich langsam mit Cyan zu Dicyansemicarbazid (Hptw. Bd. IV, S. 1329) (Th., Schleussner, *A.* **295**, 162). Beim Erhitzen entsteht Hydrazodicarbonamid. Reagirt leicht mit Carbonylverbindungen unter Bildung der „Semicarbazone" $NH_2.CO.NH.N:CRR_1$ und ist daher ein werthvolles Reagens zum Nachweis und zur Charakterisirung von Carbonylverbindungen (vgl. S. 464, 494). Liefert beim Kochen mit Benzil 1,2-Diphenyloxytriazin $C_{15}H_{11}ON_3$. Verbindet sich mit Acetessigester zu dem Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3$ (S. 823);

mit überschüssigem Acetessigester und Soda entsteht aber Methylpyrazoloncarbonylaminocrotonsäureester $C_9H_{10}O_4N_3.C_2H_5$. — $CH_5ON_3.HCl$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $CuCl.CH_4ON_3.HCl$. Hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $CH_5ON_3.HNO_3 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 65°. Schmelzp.: 125° (wasserfrei, unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cu(CH_5ON_3.NO_3)_2$. Tiefblaue Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. — $CH_5ON_3.H_2SO_4$. Prismen. Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $CH_5ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: gegen 166° (unter Zersetzung) (TH., ST., *B.* **27**, 34).

Alkylderivate des Semicarbazids.

Methylsemicarbazid $NH_2.CO.NH.NH.CH_3$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1295.*

Aethylsemicarbazid $NH_2.CO.NH.NH.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1295.*

a-Diäthylsemicarbazid $NH_2.CO.NH.N(C_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1296.*

Nitrosodiäthylsemicarbazid $NH_2.CO.N(NO).N(C_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1296.*

Methylisobutylsemicarbazid $C_6H_{15}ON_3 = NH_2.CO.NH.N(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Entstand einmal aus 15 g Methylisobutylnitrosamin (S. 608), 150 g Wasser, 75 g Essigsäure und 75 g Zinkstaub (STOERMER, LEPEL, *B.* **29**, 2120). — Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol.

Semicarbazidderivate mit Säureradicalen.

Diformylsemicarbazid $C_3H_5O_3N_3 = (CHO)_2N.NH.CO.NH_2$ oder $CHO.NH.NH.CO.NH.CHO$. *B.* Beim 4-stdg. Kochen von Acetonsemicarbazon (S. 825) mit Ameisensäure (D: 1,23) (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 379). — Schief abgeschnittene Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit FEHLING'scher Lösung einen flockigen, blaugrünen Niederschlag. Geht bei längerem Kochen mit stärkster Ameisensäure in 3-Oxy-1,2,4-Triazol (Hptw. Bd. IV, S. 1100) über.

Acetylsemicarbazid $C_3H_7O_2N_3 = CH_3.CO.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von fein gepulvertem Semicarbazid mit Essigsäureanhydrid (W., C., *B.* **31**, 381). — Krystallwarzen. Schmelzp: 165°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird schon durch Kochen mit Wasser verseift.

Isobutyrylsemicarbazid $C_5H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2CH.CO.NH.NH.CO.NH_2$. Kleine, harte Krystalle aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 163°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (W., C., *B.* **31**, 381).

Aminobiuret (Carbaminsäurederivat des Semicarbazids) $C_2H_6O_2N_4 = NH_2.CO.NH.CO.NH.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Nitrobiuret (S. 733) mit Zinkstaub und Salzsäure. Isolirung mittels der Benzalverbindung, welche durch conc. Salzsäure auf dem Wasserbade zerlegt wird (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 101). — Chlorhydrat $C_2H_6O_2N_4.HCl$. Kleine Fasern und Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Beim längeren Kochen der wässerigen Lösung bildet sich Chlorammonium und Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101). — Nitrat $C_2H_6O_2N_4.HNO_3$. Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_2H_6O_2N_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 176°.

Aminodicyandiamidindichlorhydrat $C_2H_7ON_5.2HCl = NH_2.C(:NH).NH.CO.NH.NH_2.2HCl$. *B.* Durch Reduction von Nitrodicyandiamidin (S. 800) mit Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte. Aus der mit Benzaldehyd geschüttelten Reductionslösung scheidet sich das Chlorhydrat der Benzaldehydverbindung ab, welches durch Salzsäure zerlegt wird (TH., U., *A.* **303**, 110). — Weisse Nadeln. Schmelzp: 191°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol. Giebt mit Natriumnitrit Guanidincarbonsäureazid (S. 837). — Pikrat $C_2H_7ON_5.2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: ca. 236°.

Semicarbazidderivate mit Säureresten.

Aminohydantoïnsäureäthylester $C_5H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.N(NH_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Hydrazinoessigester (S. 674) (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 167). — Prismen aus (wenig) Benzol. Schmelzp.: 70—74°. Leicht löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst bei längerem Kochen. Vereinigt sich leicht mit Benzaldehyd.

Aminohydantoïn $C_3H_5O_2N_3 = \begin{matrix} CH_2\text{—}N.NH_2 \\ CO.NH.CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung überschüssigen Kaliumcyanats auf salzsauren Hydrazinoessigester und Verseifung des Productes durch ½-stdg. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (T., H., *B.* 31, 167). — Chlorhydrat $C_3H_5O_2N_3.HCl$. Glänzende, harte Kryställchen. Schmelzp.: 203° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Formamidhydrazoessigester, Carbonamidhydrazoessigsäureäthylester $C_5H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Hydrazinoessigester (S. 674) (T., H., *B.* 31, 166). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim gelinden Erwärmen. Vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd.

Formamidhydrazopropionsäure, Carbonamidhydrazopropionsäure $C_4H_9O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Aethylester (s. u.) und Barythydrat (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 84). — Fein krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 166—168° (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wirkt stark reducirend.

Aethylester $C_6H_{13}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Der salzsaure Iminoäther der Carbonamidhydrazopropionsäure (S. 840) wird, nach Zusatz von etwas Soda, mit Wasser erwärmt und der Abdampfrückstand mit Essigäther ausgezogen (TH., B., *A.* **303**, 83). — Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Wasser. Wird durch Barythydrat zur Carbonamidhydrazopropionsäure verseift, beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure in α-Hydrazinopropionsäure (S. 674) übergeführt.

Amid $C_4H_{10}O_2N_4 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf Carbonamidhydrazopropionitril (s. u.) bei 24-stdg. Stehen (TH., B., *A.* **303**, 81). — Glasglänzende Krystalle, 1 Mol.-Gew. Krystallwasser enthaltend. Schmelzp.: 99° bis 106° (wasserfrei bei 142°). Geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Dihydrodioxymethyltriazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1109) über. Oxydation mit $KMnO_4$ giebt das Semicarbazon des Brenztraubensäureamids (S. 828).

Nitril $C_4H_8ON_4 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CN$. *B.* Krystallisirt nach einiger Zeit aus einer Lösung von Acetaldehydsemicarbazon (S. 825) in überschüssiger 60%iger Blausäure (TH., B., *A.* **303**, 79). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform. Wirkt stark reducirend. Spaltet beim Erhitzen sehr leicht HCN ab. Geht bei 24-stdg. Stehen in der Kälte mit conc. Salzsäure in Carbonamidhydrazopropionsäureamid (s. o.) und beim Kochen in Dihydrodioxymethyltriazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1109) über. Giebt mit alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat des Carbonamidhydrazopropionsäureiminoäthers (S. 840). Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Semicarbazon des Brenztraubensäurenitrils (S. 828).

Formamidhydrazoisobuttersäure, Carbonamidhydrazoisobuttersäure $C_5H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. — **Amid** $C_5H_{12}O_2N_4 = NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2.CO.NH_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen von Carbonamidhydrazoisobutyronitril (s. u.) mit rauchender Salzsäure (TH., STANGE, *A.* **283**, 36). Man verdunstet im Vacuum über Natronkalk und zerlegt den Rückstand durch Ammoncarbonat. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 205° bis 206° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol. Mit angesäuertem $KMnO_4$ entsteht Carbonamidazoisobutyramid (s. u.).

Nitril $C_5H_{10}ON_4 = NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2.CN$. *B.* Bei 3—4 tägigem Stehen von Acetonsemicarbazon (S. 825) mit conc. Blausäurelösung (ST., TH., *A.* **283**, 33). — Diamantglänzende Tafeln (aus Holzgeist + Aether). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung entsteht Carbonamidazoisobutyronitril (s. u.).

Formamidazoisobuttersäure, Carbonamidazoisobuttersäure $C_5H_9O_3N_3 = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CO_2H$. — Amid $C_5H_{10}O_2N_4 = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CO.NH_2$. *B.* Bei der Oxydation unter Kühlung von Carbonamidhydrazoisobutyramid (s. o.) mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (TH., ST., *A.* **283**, 36). Man übersättigt mit $(NH_4)_2SO_4$, schüttelt mit Aceton aus, verjagt dieses, und extrahirt den Rückstand mit Alkohol. — Tiefgelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 151° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

Nitril $C_5H_8ON_4 = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CN$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von $KMnO_4$-Lösung in die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Carbonamidhydrazoisobutyronitril (s. o.) in wenig Wasser (TH., ST., *A.* **283**, 34). Man neutralisirt die filtrirte Lösung mit Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. — Citronengelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und

Essigester, schwer in $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt mit verdünnter Kalilauge schon in der Kälte in CO_2, Ammoniak, Stickstoff und Isopropylcyanid (S. 806).

Semicarbazylcamphoformencarbonsäure $C_{13}H_{19}O_4N_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C \text{—} C.CO_2H \\ \vdots \quad\quad \\ CONH.NH.CO.NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4,4 g Semicarbazidchlorhydrat und 4,4 g Campheroxalsäure (S. 351) mit 3,4 g KOH in 50 ccm Alkohol bei 100° (B. u. A. TINGLE, *Am.* **23**, 224). Beim Ansäuern werden zwei Verbindungen erhalten. — α-Verbindung. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 218° unter Zersetzung. — β-Verbindung. Nadeln aus Eisessig + Alkohol. Schmelzp.: 209—210° unter Zersetzung.

Aethylester $C_{15}H_{23}O_4N_3 = C_{13}H_{18}N_3O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Campheroxalsäureester (S. 351) und 3 Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat mit 3,5 Mol.-Gew. Kaliumacetat und Alkohol bei 100° (B. u. A. T., *Am.* **23**, 227). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Chloroform und Aether, wenig in Ligroïn.

Semicarbazid und Aldehyde.

Formaldehydsemicarbazon $C_5H_{10}O_2N_6 + \frac{1}{2}H_2O = CH_2[N(CO.NH_2).N:CH_2]_2 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $CH_2(NH.CO.NH.N:CH_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Formaldehydlösung (4%) (S. 465) auf Semicarbazidchlorhydrat entsteht ein gallertartiges Condensationsproduct, welches wahrscheinlich aus 2 Mol.-Gew. Semicarbazid und 3 Mol.-Gew. Formaldehyd gebildet ist (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 91). — Durch Einwirkung von HCN entsteht eine krystallisirende Verbindung vom Schmelzp.: 127,5°.

Acetaldehydsemicarbazon $C_3H_7ON_3 = NH_2.CO.NH.N:CH.CH_3$. *Darst.* Aus berechneten Mengen Aldehydammoniak (S. 472) und salzsaurem Semicarbazid in conc. wässeriger Lösung (TH., B., *A.* **303**, 79). — Weisse Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 162°. Wird durch Säuren leicht zerlegt. Giebt durch Anlagerung von Blausäure Carbonamidhydrazopropionitril (s. o.).

Semicarbazon des Dipropylaminoacetaldehyds (vgl. S. 477) $C_9H_{20}ON_4 = (C_3H_7)_2N.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 147°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Stark basisch (STOERMER, PRALL, *B.* **30**, 1511).

Δ'-Cyclopentenaldehyd(1)-Semicarbazon (vgl. S. 483) $C_7H_{11}ON_3 = C_5H_7.CH:N.NH.CO.NH_2$. Ungleichseitige, sechseckige Blättchen aus Wasser oder wenig Alkohol. Schmelzp.: 208° unter Zersetzung (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* **31**, 2108).

Isolauronolaldehydsemicarbazon (vgl. S. 483) $C_{10}H_{17}ON_3 = C_8H_{13}.CH:N.NH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 212°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 213).

Semicarbazon des Korkaldehyds (vgl. S. 487) $C_{10}H_{20}O_2N_6 = (CH_2)_6(CH:N.NH.CO.NH_2)_2$. Kugelige Aggregate aus Wasser. Schmelzp.: 183—185° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether (BAEYER, *B.* **30**, 1964).

Semicarbazid und Ketone.

Zur Darstellung der Semicarbazone von Ketonen schüttelt man das Keton mit einer Lösung von 20 g Semicarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser, welche man in geringem Ueberschuss anwendet; scheidet sich das Semicarbazon hierbei nicht alsbald ab, so fügt man einige Tropfen acetonfreien Methylalkohol zu (BAEYER, MANASSE, *B.* **27**, 1918; ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

a) Derivate der Ketone $C_nH_{2n}O$.

Acetonsemicarbazon $C_4H_9ON_3 = (CH_3)_2C:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 13 g Hydrazinsulfat und 5,5 g Soda in 100 ccm Wasser mit 8,8 g KCNO, säuert nach 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure an und filtrirt. Das Filtrat macht man schwach alkalisch und schüttelt es mit Aceton (S. 494) (THIELE, STANGE, *B.* **27**, 32). Beim Schütteln einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Semicarbazid mit Aceton (TH., ST., *A.* **283**, 19). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 187° (unter Zersetzung). Bei der Destillation entsteht Bis-Dimethylazimethylen (S. 546). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, leicht in Aceton, unlöslich in Aether. Wird von Mineralsäuren leicht gespalten. Mit HCN entsteht Carbonamidhydrazoisobutyronitril (s. o.). Beim Kochen mit conc. Ameisensäure entsteht Diformylsemicarbazid (S. 823) und dann 3-Oxy-1,2,4-Triazol (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 379). — $(C_4H_9ON_3)_2.ZnCl_2$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 196° (unter Zersetzung) (TH., HEUSER, *A.* **288**, 312). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetonaminobiuret $C_5H_{10}O_2N_4 = (CH_3)_2C:N.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Aminobiuret-Chlorhydrat (S. 823), Aceton und Natriumacetat in conc. Lösung (TH., UHLFELDER,

A. 303, 103). — Nadeln. Schmelzp.: 189°. Löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol. Mineralsäuren spalten die Verbindung leicht. Geht durch Anlagerung von HCN in Allophanylhydrazoisobutyronitril (S. 806) über.

Acetonaminodicyandiamidin-Chlorhydrat $C_5H_{11}ON_5.HCl = (CH_3)_2C:N.NH.CO.NH.C(:NH).NH_2.HCl$. *B.* Aus Aminodicyandiamidin-Dichlorhydrat (2 Mol.-Gew.) (S. 823) in mit Soda (1 Mol.-Gew.) versetzter conc. wässeriger Lösung und geringem Ueberschusse von Aceton. Beim Abkühlen des Gemisches scheidet sich das Chlorhydrat ab (Th., U., *A.* 303, 111). — Weisse Blättchen und Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 206°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Semicarbazon des Chloracetons (vgl. S. 502) $C_4H_8ON_3Cl = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2Cl$. Rectanguläre Krystalle. Schmelzp.: 163—165° (unter Zersetzung). Geht beim Kochen mit Wasser in eine chlorfreie Verbindung $C_4H_7ON_3$ (s. u.) über (Michael, *J. pr.* [2] 60, 456).

Verbindung $C_4H_7ON_3 = OC\begin{matrix} \diagup NH.N:C.CH_3 \\ \diagdown NH \quad\;\; CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Chloracetons durch Kochen mit Wasser (M.). — Prismatische Nadeln aus Wasser mit 1 Mol.-Gew. H_2O. Schmelzp.: 200—202° (unter Zersetzung).

Dipropylaminoacetonsemicarbazon $C_{10}H_{22}ON_4 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.N(C_3H_7)_2$. *B.* Aus salzsaurem Semicarbazid und Dipropylaminoaceton (S. 692) (Stoermer, Pogge, *B.* 29, 869). — Krystallpulver. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

Diisobutylaminoacetonsemicarbazon $C_{12}H_{26}ON_4 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.N(C_4H_9)_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 132° (St., P., *B.* 29, 871). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Diisoamylaminoacetonsemicarbazon $C_{14}H_{30}ON_4 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.N[CH_2.CH_2.C(CH_3)_2]_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 166° (St., P., *B.* 29, 873).

Butanonsemicarbazon $C_5H_{11}ON_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_3$. *B.* Aus Butanon (S. 507) und salzsaurem Semicarbazid (Scholtz, *B.* 29, 610). — Blättchen. Schmelzpunkt: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Zerfällt beim Destilliren in Bismethyläthylazimethylen (S. 546) und Hydrazodicarbonimid (S. 847).

Pentanon(2)-Semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.CH_3$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 100° (Sch., *B.* 29, 611). Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Bei der Destillation entsteht Bismethylpropylazimethylen (S. 546).

Methylisopropylketonsemicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH(CH_3)_2$. Weisse, fettig glänzende Blättchen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Wasser (Trasciatti, *G.* 29 II, 100).

Pinakolinsemicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolin (S. 510), Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat (Carlinfanti, *G.* 27 II, 387). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 157°. Löslich in Aether.

b) Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Mesityloxydsemicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. *B.* Aus Mesityloxyd (S. 515) und salzsaurem Semicarbazid (Scholtz, *B.* 29, 612). — Blättchen. Schmelzp.: 156° (Sch.); 162—164° (Harries, Kaiser, *B.* 32, 1339) (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Destillation in eine isomere Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ (s. u.) über. Zerfällt mit Säuren in Mesityloxyd und Semicarbazid.

Verbindung $C_7H_{13}ON_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C.CH_2.C.CH_3 \\ NH_2.CO.N \text{——} N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} (CH_3)_2C.CH:C.CH_3 \\ HN \text{——} N.CO.NH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei der Destillation von Mesityloxyd-Semicarbazon (Scholtz). Bei der Einwirkung von wässeriger Semicarbazidchlorhydratlösung auf Mesityloxyd, neben dem Mesityloxydsemicarbazon (H., K., *B.* 32, 1339). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (Sch.); 130—131° (H., K.). Kp: 212—213° (nicht unzersetzt). Wird von Säuren nicht verändert. — Pikrat $C_7H_{13}ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Säulen, aus Aether. Schmelzp.: 136° bis 137°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in heissem Benzol und Alkohol.

Semicarbazon des Cyclohexanons (vgl. S. 516) $C_7H_{13}ON_3 = (CH_2)_5:C:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 166—167° (Zelinsky, *B.* 30, 1541).

Semicarbazon des 1-Methylcyclopentanon(2) (vgl. S. 516) $C_7H_{13}ON_3 = C_6H_{10}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp: 184°. Schwer löslich in Aether (Bouveault, *Bl.* [3] 21, 1022).

Semicarbazon des 1-Methyl-Cyclopentanon(3) (vgl. S. 516) $C_7H_{13}ON_3 = C_6H_{10}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 184—185° (Zelinsky, *B.* 30, 1541).

Semicarbazon des Cycloheptanon (Suberon) (vgl. S. 517) $C_8H_{15}ON_3 = (CH_2)_6C:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 163—164° (Z., *B.* 30, 1541).

Semicarbazon des 1-Methylcyclohexanon(2) (vgl. S. 517) $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 193—194° (unter Zersetzung) (Z., *B.* **30**, 1541).

Semicarbazone des 1-Methylcyclohexanon(3) (vgl. S. 517) $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}$ $N.NH.CO.NH_2$. a) ***Derivat des rechtsdrehenden Ketons.*** Blättchen aus Holzgeist Schmelzp.: 180° (WALLACH, *A.* **289**, 339); 178° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 24).

b) ***Derivat des inactiven Ketons.*** Blättchen. Schmelzp.: 191—192° (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 182).

Semicarbazon des 1-Methylcyclohexanon(4) (vgl. S. 518) $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}:N.NH.CO.NH_2$. Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 199° (E., E., *A.* **295**, 186).

Semicarbazone des 1,3-Dimethylcyclopentanon(2) (vgl. S. 518) $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}:N.NH.CO.NH_2$. a) ***Semicarbazon I.*** Schmelzp.: 190—191° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

b) ***Semicarbazon II.*** Schmelzp.: 184—185° (unter Zersetzung) (Z).

Semicarbazon des 2-Methyl-Hepten(2)-on(6) (vgl. S. 518) $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136° bis 138°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in siedendem Benzol, Aether, Aceton und $CHCl_3$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2124).

Semicarbazon des 2-Methyl-Hepten(3)-on(6) (vgl. S. 519) $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH.CH:CH.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 115° (T., K., *B.* **28**, 2124).

Semicarbazon des 2-Methyl-Hepten(4)-on(6) (vgl. S. 519) $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 113° (T., TIGGES, *B.* **33**, 562).

Disemicarbazid-Derivat des 2-Methyl-Hepten(4)-on(6) $C_{10}H_{22}O_2N_6$. Schmelzpunkt: 182°. Schwer löslich in Essigester und Ligroïn (T., T., *B.* **33**, 562).

Semicarbazon des Cyclooktanons, Azelaonsemicarbazon (vgl. S. 519) $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Prismen aus 60%igem Alkohol. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich (DERLON, *B.* **31**, 1961).

Semicarbazon des 1,1-Dimethylcyclohexanon(3) (vgl. S. 519) $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 195—198° (LÉSER, *Bl.* [3] **21**, 549).

Semicarbazone des 1,3-Dimethylcyclohexanon(2) (vgl. S. 519) $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. a) ***Semicarbazon I*** (*entspricht dem Oxim vom Schmelzp.: 63—67°, s. S. 553*). Schmelzp.: 197—198° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541). Schmelzp.: 200—201° (corr.) (KIPPING, *Chem. News* **75**, 45).

b) ***Semicarbazon II*** (*entspricht dem Oxim vom Schmelzp.: 118—119°, s. S. 553*). Schmelzp.: 183—184° (unter Zersetzung) (Z.).

Semicarbazon des Tanacetketons (vgl. S. 520) $C_{10}H_{19}ON_3 = C_9H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 143° (WALLACH, *B.* **30**, 425).

Semicarbazon des Dihydrocamphoketons (vgl. S. 520) $C_{10}H_{19}ON_3 = C_9H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Sandiges Pulver. Schmelzp.: 202—203°, fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 27).

Semicarbazon des 1,3-Diäthylcyclopentanon(2) $C_{10}H_{19}ON_3 = \begin{matrix} CH_2.CH(C_2H_5) \\ \vdots \\ CH_2.CH(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!C:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 196—197° (Z., *B.* **30**, 1541).

Semicarbazon des 1,3-Diäthylcyclohexanon(2) (vgl. S. 521) $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 168—169° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

c) Derivate der Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

Semicarbazon des 1-Methyl-Cyclohexen(1)-on(3) (vgl. Hptw. Bd. III, S. 111 u. Spl. dazu) $C_8H_{13}ON_3 = C_7H_{10}:N.NH.CO.NH_2$. Kleine, prismatische Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 199—201° (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 23).

Isocampherphoronsemicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Isocampherphoron (S. 526), gelöst in Alkohol, und einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid in Natriumacetat (TIEMANN, *B.* **30**, 250). — Lange Nadeln (aus Essigäther). Schmelzpunkt: 211°.

Camphenylonsemicarbazon (vgl. S. 526) $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 220—222° (Zersetzung) (JAGELKI, *B.* **32**, 1503); 224° (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 887).

Semicarbazon des D-d-Fenchocamphorons (vgl. S. 527) $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 210—212°. $[\alpha]_D$: —131,3° in ca. 5%iger Eisessiglösung. Löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Wasser, leicht in Eisessig (WALLACH, *A.* **302**, 383).

Semicarbazon des D-l-Fenchocamphorons $C_{10}H_{17}ON_3$. Prismen. Schmelzp.: 204° bis 206°. $[\alpha]_D$: + 58,11° in ca. 6%iger Eisessiglösung (W., *A.* **302**, 384).

Semicarbazon des Isolauronolsäuremethylketons (vgl. S. 527) $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Feine, gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Aether und Petroleum-

äther, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.: 232—233° (BLANC, *C. r.* **124**, 625; *Bl.* [3] **19**, 704; *A. ch.* [7] **18**, 247).

d) Derivate von Diketonen.

Oktandion(2,7)-Disemicarbazon (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1019) $C_{10}H_{20}O_2N_6$ = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).[CH_2]$_4$.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3. Weisses Pulver. Schmelzp.: 223°. Sehr wenig löslich (HOFER, *B.* **33**, 656).

Monosemicarbazon des 1,1-Dimethyl-2-Aethanoyl-Cyclohexanon(3) (vgl. S. 537) $C_{11}H_{19}O_2N_3$. Schmelzp.: 168° (LÉSER, *Bl.* [3] **21**, 547).

Semicarbazidderivate der Zuckerarten.

l-Arabinosesemicarbazon $C_6H_{13}O_5N_3$ = NH_2.CO.NH.N:$C_5H_{10}O_4$. *B.* Aequimolekulare Mengen l-Arabinose (S. 564) und Semicarbazid werden, jedes für sich, in 95%igem Alkohol gelöst, die heissen Lösungen vereinigt, 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und eingedampft (HERZFELD, *C.* **1897** II, 894). — Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, in starkem Aethyl- und Methyl-Alkohol bei anhaltendem Sieden löslich. Schmelzp.: 163—164° (unter Zersetzung).

d-Glykosesemicarbazon (vgl. S. 569) $C_7H_{15}O_6N_3$ = NH_2.CO.NH.N:$C_6H_{12}O_5$. Nadeln aus absolutem Methylalkohol. Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung) (BREUER, *B.* **31**, 2199 Anm.).

Glykosaminsemicarbazon (vgl. S. 570) $C_7H_{16}O_5N_4$ = NH_2.CO.NH.N:CH.CH(NH_2).(CH.OH)$_3$.CH_2.OH. (B., *B.* **31**, 2200). In Gruppen vereinigte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 165° (unter Zersetzung). — Chlorhydrat $C_7H_{17}O_5N_4Cl$. Nadeln aus ca. 90%igem Alkohol. Beginnt sich bei 140° zu färben. Zersetzt sich zwischen 160—170°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Methyl- und Aethylalkohol.

Semicarbazone der Aldehyd- und Ketonsäuren.

a) Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Brenztraubensäureäthylestersemicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3$ = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CO_2.C_2H_5. *B.* Aus Carbonamidhydrazopropionsäureester (S. 824) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 87.) — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 206° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn, Aether und Benzol.

Brenztraubensäureamidsemicarbazon $C_4H_8O_2N_4$ = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CO.NH_2. *B.* Aus Carbonamidhydrazopropionsäureamid (S. 824) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (TH., B., *A.* **303**, 86). — Krystallpulver. Schmelzp.: 230° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Brenztraubensäurenitrilsemicarbazon $C_4H_6ON_4$ = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CN. *B.* Durch Oxydation von Carbonamidhydrazopropionitril (S. 824) in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ (TH., B., *A.* **303**, 85). — Krystallpulver. Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Semicarbazon des Acetessigesters $C_7H_{13}O_3N_3$ = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit Acetessigester (S. 237) (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 29). Man fällt durch Natriumacetat. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 129° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Aether. Beim Erhitzen auf 120°, wie auch beim Kochen mit Wasser entsteht 3-Methylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 506). Liefert mit Ammoniak 3-Methylpyrazolon(1)-Carbonamid (Hptw. Bd. IV, S. 511).

Lävulinsäuresemicarbazon (vgl. S. 241) $C_6H_{11}O_3N_3$ = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).(CH_2)$_2$.CO_2H. Nadeln aus (viel) Alkohol. Schmelzp.: 187° (unter Zersetzung) (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 649).

Aethylester $C_8H_{15}O_3N_3$ = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).(CH_2)$_2$.CO_2.C_2H_5. Schmelzpunkt des aus käuflicher Lävulinsäure bereiteten Präparates: 150°, des aus synthetischer Lävulinsäure hergestellten Präparates: 136° (MONTEMARTINI, *G.* **27** II, 176).

γ-Acetylbuttersäuresemicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3$ = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).(CH_2)$_3$.CO_2H. *B.* Beim Aufkochen von γ-Acetylbuttersäure (S. 243) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **69**, 1513). — Lange, schmale Blättchen (aus siedendem Wasser) mit 1 Mol.-Gew. H_2O, das bei 100° entweicht. Schmelzp.: 180° (rasch erhitzt, unter Zersetzung) (VORLÄNDER, *A.* **294**, 269); 173—174° (unter Zersetzung) (B., P.). Leicht löslich in heissem Wasser.

Semicarbazon der β-Methyl-γ-Acetobuttersäure $C_8H_{15}O_3N_3$ = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H. Prismen (aus Wasser) (VON SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 188).

Dimethyllävulinsäuresemicarbazon (vgl. S. 245) $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 190° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Alkohol (TIEMANN, *B.* **30**, 597; BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 718).

Semicarbazon der $\beta\beta$-Dimethyl-γ-Acetobuttersäure (vgl. S. 247) $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzpunkt: 172° (unter Zersetzung) (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 21).

Semicarbazon der 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6) (vgl. S. 247) $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 185° (TIEMANN, *B.* **30**, 253; PERKIN, *Soc.* **73**, 844; BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 721).

Semicarbazon der α-Isobutyllävulinsäure (vgl. S. 249) $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 192° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 52).

Semicarbazon der Geronsäure (vgl. S. 249) $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. Krystalle aus viel Essigester. Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Zersetzungsmitteln. Regenerirt mit alkoholischer Schwefelsäure die ölige Geronsäure (TIEMANN, *B.* **31**, 859).

Semicarbazon der Isogeronsäure $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzp.: 198°. Fast unlöslich in Essigester. Wird durch alkoholische Schwefelsäure schwerer gespalten als das Semicarbazon der Geronsäure (T., SCHMIDT, *B.* **31**, 883).

Semicarbazon der 4,4-Dimethyl-Oktanon(2)-Säure(8) (vgl. S. 250) $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.C(CH_3)_2.(CH_2)_3.CO_2H$. Schmelzp.: 161° (LÉSER, *Bl.* [3] **21**, 548).

Semicarbazon der 2,6-Dimethyloktanon(3)-Säure(8) (vgl. S. 249) $C_{11}H_{21}O_3N_3 = (CH_3)_2CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_2H_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. Prismen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 152° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 27).

Semicarbazon der 3-Methoäthyl-Heptanon(6)-Säure(1) (vgl. S. 250) $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152—153° (B., O., *B.* **29**, 31).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ der Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ aus Tetrahydroeucarvon (vgl. S. 251, Nr. 13). Lange Nadeln. Schmelzp.: 191°. Löslich in Chloroform und Eisessig (B., *B.* **31**, 2073).

b) Derivate anderer Aldehyd- und Keton-Säuren.

Semicarbazon des Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1)-Aethylesters (vgl. S. 257) $C_9H_{15}O_3N_3 = C_2H_5.CO_2.C_5H_7:N.NH.CO.NH_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 143° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1020).

Semicarbazon des 1-Methyl-Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1)-Aethylesters $C_{10}H_{17}O_3N_3 = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3).CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer in siedendem Wasser (B., *Bl.* [3] **21**, 1022).

Norpinsäurealdehydsemicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix} CH(CO_2H) \\ CH(CH:N.NH.CO.NH_2) \end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Aus Norpinaldehydsäure, welche aus Oxypinsäure (S. 380) durch Oxydation mit PbO_2 in essigsaurer Lösung entsteht, durch Behandlung mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wässeriger Lösung (BAEYER, *B.* **29**, 1909). — Tafeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 188—189° (unter Gasentwickelung).

Camphononsäuresemicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CO_2H.C_8H_{13}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus der Säure und salzsaurem Semicarbazid mit Natriumacetat in methylalkoholischer, wässeriger Lösung bei 70—80° (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **75**, 1002). — Prismen. Schmelzp.: 230—231° (unter Zersetzung).

Semicarbazon der Dihydroisolauronsäure (vgl. S. 259) $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CO_2H.C_8H_{13}:N.NH.CO.NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 229° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 848).

Isothujaketonsäuresemicarbazon (vgl. S. 260) $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 193° (WALLACH, *B.* **30**, 426).

Campholonsäuresemicarbazon (vgl. S. 261) $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 224° (TIEMANN, *B.* **30**, 252).

Semicarbazon der l-Pinonsäure (vgl. S. 261) $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 232° (TIEMANN, *B.* **29**, 3016).

Semicarbazon der Isolauronsäure (vgl. S. 266) $C_{10}H_{15}O_3N_3 = CO_2H.C_8H_{11}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 247—248° (PERKIN, *Soc.* **73**, 841).

3-Methoäthyl-Heptanon(6)-olid(1,3¹)-Semicarbazon (vgl. S. 312) $C_{11}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2C\langle{}^{CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2}_{O.CO}\rangle CH_2$. Schmelzp.: 199—200° (WALLACH, *A.* **291**, 343). Sehr wenig löslich in Wasser.

Semicarbazon des Dimethylhydroresorcylsäureäthlyesters (vgl. S. 350) $C_{12}H_{19}O_4N_3 = (C_2H_5.CO_2)(CH_3)_2C_6H_5O:N.NH.CO.NH_2$. Schuppen. Schmelzp.: 212°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether (VORLÄNDER. *A.* **294**, 301).

Alloxansemicarbazid $C_5H_9O_6N_5$. *Darst.* Man löst gleiche Theile Alloxan (S. 786) und salzsaures Semicarbazid in 50 Thln. Wasser, mischt und giebt conc. Natriumacetatlösung hinzu (BROMBERG, *B.* **30**, 132). — Farblose, breite Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich über 120°. Die Lösung in Alkalien wird beim Erwärmen zersetzt. Kochen mit verdünnten Säuren giebt das Anhydroproduct $C_5H_7O_5N_5$.

Anhydroalloxansemicarbazid $C_5H_7O_5N_5$. *Darst.* Aus Alloxansemicarbazid durch Erwärmen mit Salzsäure (B., *B.* **30**, 132). — Feine Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich über 180°. Löst sich in Alkalien bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Der nach dem Oxydiren der Substanz mit $KClO_3 + HCl$ erhaltene Abdampfrückstand giebt die Murexidreaction (vgl. S. 747).

Dimethylalloxansemicarbazid $C_7H_{11}O_5N_5$ (im Vacuum). *B.* Analog dem Alloxansemicarbazid (B., *B.* **30**, 133). — Kleine Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 120°. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entsteht Anhydrodimethylalloxansemicarbazid.

Anhydrodimethylalloxansemicarbazid $C_7H_9O_4N_5$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethylalloxansemicarbazid mit verdünnten Säuren (B., *B.* **30**, 134). Bei kurzem Kochen von 1 Thl. Dimethylalloxan (S. 786) mit 1 Thl. salzsaurem Semicarbazid, beide gelöst in 5 Thln. Wasser (B.). — Blättchen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 190°. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht eine Verbindung $C_6H_{11}O_3N_5$.

Verbindung $C_6H_{11}O_3N_5$. *B.* Bei kurzem Erwärmen auf 60° von 1 g Anhydrodimethylalloxansemicarbazid mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge von 33% (B., *B.* **30**, 134): $C_7H_9O_4N_5 + H_2O = C_6H_{11}O_3N_5 + CO_2$. — Lange, feine Prismen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich gegen 270°.

Semicarbazon der Isoketocamphersäure (vgl. S. 382) $C_{11}H_{19}O_5N_3 = (CO_2H)_2 C_8H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 187° (TIEMANN, *B.* **29**, 3018).

Carbohydrazid und Derivate.

Carbohydrazid $CH_6ON_4 = CO(NH.NH_2)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 5 g Kohlensäurediäthylester (S. 219) mit 5 g Hydrazinhydrat auf 100° (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 57; *J. pr.* [2] **52**, 469). — *Darst.* Man versetzt 25 g Hydrazin, in 25 g Wasser gelöst, mit 25 g Kohlensäurediphenylester (Hptw. Bd. II, S. 663), saugt das nach dem Abkühlen auskrystallisirende Hydrazinphenolat ab und dampft die wässerige Lösung im Vacuum ein (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **129**, 1255). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Salpetrige Säure erzeugt Carbazid (S. 837). Zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien in CO_2 und Hydrazin. Jod + Alkohol erzeugt $CH_6ON_4.HJ$. Beim Erhitzen mit Orthoameisensäureäther auf 100° entsteht Methenylcarbohydrazid (s. u.). — $CH_6ON_4.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CH_6ON_4.H_2SO_4$. Glänzende Säulen. Schmelzp.: 218° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in siedendem Wasser.

Methenylcarbohydrazid $C_2H_4ON_4 = CO\langle{}^{NH-N}_{NH.NH}\rangle CH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Carbohydrazid mit 1 Mol.-Gew. Orthoameisensäureäther (S. 117) (C., H., *B.* **27**, 2685; *J. pr.* [2] **52**, 475). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung erst bei längerem Kochen. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure in Ameisensäure und Carbohydrazid. — $Ag.C_2H_3ON_4$. Niederschlag. Leicht löslich in Säuren und Ammoniak.

Urazol $NH\langle{}^{CO.NH}_{CO.NH}$ und Derivate *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1101 u. 1102.*

Hydrazodicarbonamid $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Azodicarbonamid $NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Hydrazodicarbonamidin $NH_2.(NH:)C.NH.NH.C(:NH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Azodicarbonamidin $NH_2(NH:)C.N:N.C(:NH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Bishydrazicarbonyl, Diharnstoff, p-Urazin $C_2H_4O_2N_4 = CO(NH.NH)_2.CO$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Mol.-Gew. Hydrazindicarbonester (S. 822) mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 2684; *J. pr.* [2] **52**, 481). Man dampft das Product mit Salzsäure ein und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. — Aus Hydrazinsulfat und Hydrazodicarbonamid (S. 847) bei 210—215° (PURGOTTI, *R. A. L.* [5] **6** I, 415; *C.* **1897** II, 569). — Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 270° (C., H.); 266—267° (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, siedendem Eisessig und Alkohol. Die Molekulargewichtsbestimmung ist ebullioskopisch in wässeriger Lösung ausgeführt. Verhält sich wie eine einbasische Säure. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° in CO_2 und Hydrazinsalz. Reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung, FEHLING'sche Lösung aber nicht. Giebt violettrothe Farbe mit $H_2SO_4 + HNO_3$, rothe Farbe mit Eisenchlorid. — $C_2H_3O_2N_4.NH_4 + H_2O$. Grosse Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Hydrazinsalz $C_2H_4O_2N_4.N_2H_4$. Seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_2H_3O_2N_4)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_2H_3O_2N_4$ (bei 100°). Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniak.

Hydrazinderivate der Thiokohlensäuren.

Die freien Dithiocarbazinsäuren R.NH.NH.CS.SH sind sehr unbeständig; die Kaliumsalze oder Ester lassen sich aber leicht mit CS_2, $COCl_2$, Aldehyden und Ketonen zu Derivaten des Thiobiazols condensiren, indem sie nach der Formel R.NH.N:C(SR').SH reagiren und die beiden Wasserstoffatome als H_2S, 2HCl oder H_2O austreten (BUSCH, *J. pr.* [2] **60**, 25).

Dithiocarbazinsäure $CH_4N_2S_2 = NH_2.NH.CS.SH$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in 1 Mol.-Gew. reines CS_2 (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 58; *J. pr.* [2] **52**, 486). Man lässt 1 Stunde lang stehen. Nicht im freien Zustande bekannt. — $N_2H_4.CH_4N_2S_2$. Prismen. Schmelzp.: 124° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen in CS_2 und $N_2H_4.H_2S$. Zerfällt mit Säuren in CS_2 und Hydrazin. Mit Benzaldehyd entsteht Benzalazin (Hptw. Bd. III, S. 38). — $Ag.CH_3N_2S_2$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag.

Hydrazin-bis-Dithiocarbonsäure $C_2H_4N_2S_4$ = HS.CS.NH.NH.CS.SH = $(HS)_2C:N.N:C(SH)_2$.

Thiobiazoldithiol (Anhydrosulfid der Hydrazin-bis-Dithiocarbonsäure) $C_2H_2N_2S_3 = \frac{N—N}{HS.\ddot{C}.S.\ddot{C}.SH}$. *B.* Man trägt allmählich 1 g Kalilauge, gelöst in 50 ccm Alkohol, in ein Gemisch aus 10 g Hydrazinsulfat, gelöst in wenig Wasser, 20 g CS_2 und 40 g Alkohol ein und kocht 3 Stunden lang (BUSCH, *B.* **27**, 2519). Man filtrirt vom K_2SO_4 ab und fällt das Filtrat mit conc. Salzsäure. — Nädelchen (aus Aether). Schmelzpunkt: 168° (unter Aufschäumen). Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Färbt sich am Licht rasch gelb. Ist stark sauer. Durch Oxydation entsteht je nach dem Mittel: ein Disulfid (durch Jod oder $FeCl_3$), ein Polysulfid (durch $FeCl_3$) oder eine Disulfosäure (durch $KMnO_4$) (s. u.) (B., ZIEGELE, *J. pr.* [2] **60**, 41). — $N_2H_4.C_2H_2N_2S_3$. Nadeln. Schmelzp.: 180°. — $K_2.C_2N_2S_3$. Blättchen. Schmelzp.: 285° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in absolutem Alkohol, äusserst leicht löslich in Wasser. Hygroskopisch.

Dimethyläther des Thiobiazoldithiols $C_4H_6N_2S_3 = \frac{N—N}{CH_3.S.\ddot{C}.S.\ddot{C}.S.CH_3}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz durch CH_3J (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 42). — Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 136°. In den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich.

Disulfid des Thiobiazoldithiols $C_4H_2N_4S_6 = \frac{N—N \quad N—N}{HS.\ddot{C}.S.\ddot{C}.S.S.\ddot{C}.S.\ddot{C}.SH}$. *B.* Aus dem Thiobiazoldithiol durch Jod oder $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 42). — Citronengelbe, glänzende Krystalle aus Methylalkohol: Schmelzp.: 175°. In heissem Alkohol leicht löslich. Alkoholisches Kali spaltet bei gewöhnlicher Temperatur zum Dithiol. Anilin liefert Thiobiazoldithiol und Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid $C_8H_7N_3S_3$ (s. Spl. zu Bd. IV, S. 496). — $K_2.C_4N_4S_6$. Citronengelbe Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. Schmelzp.: 205°.

Polysulfid des Thiobiazoldithiols $(C_2N_2S_3)x$. *B.* Aus dem Dithiol durch $FeCl_3$ neben dem Disulfid (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 43). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 207°. In indifferenten Mitteln unlöslich. Alkoholisches Kali liefert das Dithiol zurück. Durch Anilin entsteht neben Thiobiazoldithiol das Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid.

Thiobiazoldisulfosäure $C_2H_2O_6N_2S_3 = \begin{array}{c} N{-}N \\ HO_3S.\ddot{C}.S.\ddot{C}.SO_3H \end{array}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Thiobiazoldithiolkalium durch $KMnO_4$ in der Kälte. Die Säure lässt sich nicht isoliren (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 45). — $(C_2N_2S)(SO_3K)_2$. Schöne, glasglänzende Säulen aus Wasser. In Alkohol unlöslich. Giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag. Durch conc. Salzsäure entsteht oxythiobiazolsulfosaures Kalium (s. u.).

Oxythiobiazolonsulfosäure $C_2H_2O_4N_2S_2 = \begin{array}{c} N{-}N \\ HO.\ddot{C}.S.\ddot{C}.SO_3H \end{array}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus thiobiazoldisulfosaurem Kalium durch heisse, conc. Salzsäure (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 46). Die freie Säure liess sich nicht isoliren. — Kaliumsalz $K.C_2HO_4N_2S_2 = OH.C_2N_2S.SO_3K$. Farblose, glasglänzende Säulen. In Wasser leicht löslich. Reagirt sauer. Giebt mit $BaCl_2$ keinen, mit $AgNO_3$ erst in der Hitze einen weissen, käsigen Niederschlag.

Methyldithiobiazolonthiol $C_3H_4N_2S_3 = \begin{array}{c} CH_3.N{-}N \\ \dot{S}C.S.\ddot{C}.SH \end{array}$. *B.* Aus Methylhydrazinsulfat (S. 623), CS_2 und alkoholischem Kali (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 51). — Farblose Nadeln aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure. Schmelzp.: 69°. In Aether leicht löslich. $FeCl_3$ oxydirt zum Disulfid, $KMnO_4$ zur Sulfosäure. — $C_3H_3N_2S_2.SK$. Weisse Nädelchen aus Alkohol durch Aether.

Methyldithiobiazolonthiomethan $C_4H_6N_2S_3 = \begin{array}{c} CH_3.N{-}N \\ \dot{S}C.S.\ddot{C}.S.CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Methyldithiobiazolonthiols durch CH_3J (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 53). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 88°. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Addirt Brom.

Methyldithiobiazolondisulfid $C_6H_6N_4S_6 = \begin{array}{c} CH_3.N{-}N \quad N{-}N.CH_3 \\ \dot{S}C.S.\ddot{C}.S.S.\ddot{C}.S.\dot{C}S \end{array}$. *B.* Aus Methyldithiobiazolonthiol durch $FeCl_3$ in Alkohol (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 57). — Glänzende, gelbliche Nadeln aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 141°. Nur in Chloroform leicht löslich.

Methyldithiobiazolonthiomethandibromid $C_4H_6N_2S_3Br_2$. Dunkelorange Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 124° (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 53).

Methyldithiobiazolonsulfonsaures Kalium $C_3H_3N_2S_2.SO_3K$. *B.* Aus Methyldithiobiazolonthiolkalium durch $KMnO_4$ (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 54). — Nädelchen aus Wasser.

Thiosemicarbazid $CH_5N_3S = NH_2.CS.NH.NH_2$. *B.* Man erwärmt 50 g Hydrazinsulfat mit 200 ccm Wasser und 27 g wasserfreiem K_2CO_3, fügt 40 g Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, versetzt dann mit 200—300 ccm heissem Spiritus und saugt ab. Man kocht das vom Alkohol befreite Filtrat unter Umrühren sehr heftig ein (Freund, Schander, *B.* **29**, 2501; vgl. Freund, Imgart, *B.* **28**, 948). Man versetzt das Product nach dem Erkalten mit etwas Wasser, saugt vom entstandenen Thiosemicarbazidrhodanat ab, kocht das Filtrat wieder ein u. s. w. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181° bis 183°. Beim Behandeln des Hydrochlorids mit $NaNO_2$ entsteht Aminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232). Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung des Hydrochlorids entstehen N_2H_4 und Hydrazindithiodicarbonamid (S. 834). Mit Ameisensäure entsteht Formylthiosemicarbazid. Bei vorsichtigem Erhitzen mit Ameisensänre auf 190° entsteht Triazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1101). Analog wirkt Essigsäureanhydrid. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht salzsaures Methyl-Iminothiobiazolin (Hptw. Bd. IV. S. 1106), bei 100° im Rohr dagegen entsteht dessen Acetylderivat. Das Hydrochlorid liefert mit KCNO Hydrazinmonothiodicarbonamid (s. u.). Mit Phenylcarbonimid entsteht Anilinformyl-Thiosemicarbazid (Spl. zu Bd. II, S. 383). — Hydrochlorid. Schmelzp.: 186—190°. Löslich in ca. 4 Thln. Wasser. — Rhodanat. Zersetzt sich bei 200—202°.

4-Methylthiosemicarbazid $C_2H_7N_3S = CH_3.NH.CS.NH.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer eiskalten Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methylsenföl (S. 723) in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Hydrazinhydrat (Pulvermacher, *B.* **27**, 622). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Acetylchlorid erzeugt Methyliminomethylthiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1106).

1,4-Dimethylthiosemicarbazid $C_3H_9N_3S = CH_3.NH.CS.NH.NH.CH_3$. *B.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Methylsenföl (S. 723) und Methylhydrazin (S. 623) (Marckwald, Sedlaczek, *B.* **29**, 2920). — Kryställchen. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether.

4-Aethylthiosemicarbazid $C_3H_9N_3S = C_2H_5.NH.CS.NH.NH_2$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Aethylsenföl (S. 724) in die alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (Freund, Schwarz, *B.* **29**, 2486). — Krystalle

(aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Mit Ameisensäure entsteht 1-Formyl-4-Aethylthiosemicarbazid (s. u.). Salpetrige Säure erzeugt Aethylaminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232).

1-Methyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_4H_{11}N_3S = C_2H_5.NH.CS.NH.NH.CH_3$. *B.* Aus Aethylsenföl (S. 724) und Methylhydrazin (S. 623) + Aether (Marckwald, Sedlaczek, *B.* **29**, 2920). — Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und warmem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn. — $C_4H_{11}N_3S.2HCl.PtCl_4$. Braunrother, krystallinischer Niederschlag.

4-Allylthiosemicarbazid $C_4H_9N_3S = C_3H_5.NH.CS.NH.NH_2$. *B.* Aus Allylsenföl (S. 725) und Hydrazinhydrat (Hempel, *B.* **27**, 625). — Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Allyliminomethylthiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1106). Benzoylchlorid erzeugt Benzoylallylthiosemicarbazid (Hptw. Bd. II, S. 1173). Mit salpetriger Säure entsteht Allylaminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232).

1-Formylthiosemicarbazid $C_2H_5ON_3S = NH_2.CS.NH.NH.CHO$. *B.* Beim Kochen von Thiosemicarbazid mit überschüssiger Ameisensäure (Freund, Meinecke, *B.* **29**, 2513). — Tafeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 174—175°. Unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. Acetylchlorid erzeugt salzsaures Iminothiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1102) und beim Erhitzen dessen Acetylderivat. Beim Erhitzen auf 190° entsteht Triazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1101).

1-Formyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_3H_7ON_3S = CH_3.NH.CS.NH.NH.CHO$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Methylthiosemicarbazid mit absoluter Ameisensäure (Pulvermacher, *B.* **27**, 623). — Atlasglänzende Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (Freund, Schwarz, *B.* **29**, 2489). Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Bei kurzem Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht Methyliminothiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1102), beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Methyltriazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1102). — Hydrochlorid. Schmelzp.: ca. 250°.

1-Formyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_4H_9ON_3S = C_2H_5.NH.CS.NH.NH.CHO$. *B.* Beim Aufkochen von 4-Aethylthiosemicarbazid mit wenig überschüssiger, krystallisirter Ameisensäure (F., Sch., *B.* **29**, 2486). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 163—164°. Unlöslich in Aether.

1-Formyl-4-Allylthiosemicarbazid $C_5H_9ON_3S = C_3H_5.NH.CS.NH.NH.CHO$. Sechsseitige Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 128—129° (Hempel), *B.* **27**, 627.

1-Acetylthiosemicarbazid $C_3H_7ON_3S = NH_2.CS.NH.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von Thiosemicarbazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Freund, Meinecke, *B.* **29**, 2515). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 165°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Benzol. Mit Acetylchlorid entsteht salzsaures Methyl-Iminothiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1106). Beim Erhitzen auf 185° entsteht Methyltriazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1106).

Methylthioaminohydantoïn $C_4H_7ON_3S = \begin{matrix} CH_2.N(NH_2) \\ \cdot \\ CO{-}N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CS$. *B.* Beim Erhitzen der aus Hydrazinoessigsäure (S. 674) und Methylsenföl (S. 723) erhaltenen Methylthioaminohydantoïnsäure mit Wasser auf 103° (Traube, Hoffa, *B.* **31**, 169). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°.

Diacetonthiosemicarbazid $C_7H_{15}ON_3S = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH.CS.NH.NH_2$. *B.* Beim Uebergiessen von Diacetonsenföl (S. 725) mit Hydrazinhydrat (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 1044). — Krystalle. Schmelzp.: 148—151°. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser entsteht Anhydrodiacetonthiosemicarbazid.

Anhydrodiacetonthiosemicarbazid $C_7H_{13}N_3S$. *B.* Beim Kochen einer mit 5 Tropfen Schwefelsäure (von 25%) versetzten Lösung von 2 g Diacetonthiosemicarbazid in 50 ccm Wasser (G., P., *B.* **27**, 1045). — Krystallpulver. Schmelzp.: 211—214°. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, leichter in Xylol.

Hydrazinmonothiodicarbonamid $C_2H_6ON_4S = NH_2.CS.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Eintragen der Lösung von 6,5 g KCNO in die Lösung von 10 g salzsaurem Thiosemicarbazid in 40 ccm Wasser (Freund, Schander, *B.* **29**, 2508). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 218—220°, unter Bildung eines bei 235—240° schmelzenden Körpers. Löslich in Alkalien und in starker Salzsäure. Beim Kochen mit $FeCl_3$ entsteht eine Verbindung $C_4H_8O_2N_8S$. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Thiourazol, salzsaures Thiosemicarbazid und NH_4Cl.

Verbindung $C_4H_8O_2N_8S$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von $FeCl_3$-Lösung in die siedende Lösung von 5 g Hydrazinmonothiodicarbonamid in 100 ccm Wasser (F., Sch., *B.* **29**, 2509). Man engt die heiss filtrirte Lösung im Vacuum auf 20 ccm ein und zersetzt das Hydrochlorid durch Ammoniak. — Krystallpulver (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 204—205°. Unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heissem Wasser, löslich in verdünnter Natronlauge. — $C_4H_8O_2N_8S.HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 219—224°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser.

Hydrazindithiodicarbonamid $C_2H_6N_4S_2 = NH_2.CS.NH.NH.CS.NH_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat mit 2 Mol.-Gew. $NH_4.CNS$ (F., WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2877). Entsteht neben Thiosemicarbazid bei 2-stdg. Kochen von 50 g Hydrazinsulfat mit 85 g KCNS und 150 g Wasser (F., IMGART, *B.* **28**, 948). Bei 4—5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Mol.-Gew. Diammoniumbichlorid mit 1 Mol.-Gew. CNS. NH_4, beide gelöst in wenig Wasser (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 488). Bei 4—5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von $N_2H_4.CNSH$, gelöst in Wasser (C., H.). Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von Thiosemicarbazid (F., SCHANDER, *B.* **29**, 2502). — Lange Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 214—215°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 221—223° (F., *B.* **27**, 1774). Löslich in 418,5 Thln. Wasser von 23°. Leicht löslich in Alkalien. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Dithiourazol und salzsaures Iminothiourazol. Liefert mit Salzsäure bei 135° H_2S und N_2H_4.

Hydrazindithiodicarbondiäthylamid $C_6H_{14}N_4S_2 = C_2H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Aethylsenföl, gelöst in 4 Thln. Alkohol, mit überschüssigem Hydrazinsulfat, suspendirt in Wasser (+ 1 Mol.-Gew. Soda) (F., IMGART, *B.* **28**, 951). — Glänzende Blättchen (aus Fuselöl). Zersetzt sich bei 270°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen 1-Aethyldithiourazol und salzsaures 1-Aethyläthyliminothiourazol.

Hydrazindithiodicarbondiallylamid $C_8H_{14}N_4S_2 = C_3H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen einer Lösung von Hydrazinsulfat und 1 Mol.-Gew. Soda in möglichst wenig Wasser mit Allylsenföl, gelöst in 4 Thln. Alkohol (F., WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2878). — Beim Kochen mit $COCl_2$ (und Toluol) entsteht salzsaures 1-Allyl-3-Allylimino-2-Thiourazol (s. u.). Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) entstehen Allyldithiourazol, 1-Allyl-5-Allylimino-2-Thiourazol (s. u.) und Dipropylenpseudohydrazodicarbonthioamid (Spl. zu Bd. IV, S. 1102).

1-Allyl-5-Allylimino-2-Thiourazol $C_8H_{12}N_4S = CS<\begin{matrix}NH\text{——}NH \\ N(C_3H_5).C:N.C_3H_5\end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 1-stdg. Kochen von Hydrazindicarbonthioallylamid (s. o.) mit $COCl_2$, gelöst in Toluol (F., W., *B.* **26**, 2878). Entsteht in geringer Menge neben Allyldithiourazol und Dipropylenpseudohydrazodicarbonthioamid (Spl. zu Bd. IV, S. 1102) beim Kochen von Hydrazindithiodicarbondiallylamid mit Salzsäure (D: 1,19) (F., HEILBRUN, *B.* **29**, 859). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol. CH_3J erzeugt bei 100° das Hydrojodid $C_9H_{14}N_4S.HJ$ (s. u.). — $C_8H_{12}N_4S.HCl + 3H_2O$. Schmelzp.: 49°. — $C_8H_{12}N_4S.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag. Schmilzt nicht bis 280°.

Nitrosoderivat $C_8H_{11}(NO)N_4S$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (F., WISCHEWIANSKY).

Base $C_9H_{14}N_4S$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° der Base $C_8H_{12}N_4S$ (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. CH_3J und Holzgeist (F., W., *B.* **26**, 2879). — $C_9H_{14}N_4S.HCl$ (bei 100°). Blättchen. — $C_9H_{14}N_4S.HJ$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 167°.

2. Glykolsäurehydrazid $C_2H_6O_2N_2 = HO.CH_2.CO.NH.NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1194 u. Spl. dazu*

Glykolhydrazinacetessigester $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_2(OH).CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Glykolhydrazid bis zur Lösung (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 369). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich.

3. Lävulinsäurehydrazid $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Lävulinsäureäthylester, gelöst in 1 Thl. Alkohol, und 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 522). — Prismen. Schmelzp.: 82°. Zerfällt beim Erhitzen in 3-Methylpyridazinon (Hptw. Bd. IV, S. 525) und Wasser.

C. Hydrazide der Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff.

1. Hydrazide der Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

Oxalylhydrazid $C_2H_6O_2N_4 = C_2O_2(NH.NH_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäureester und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat + wenig Alkohol (SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 194). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 235° (unter Braunfärbung). Fast unlöslich in absolutem

Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Das Hydrochlorid zerfällt mit $NaNO_2$ in N_3H, Oxalsäure und Hydrazioxalyl (s. u.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 150° entstehen NH_4Cl und Hydrazioxalyl. — $C_2H_6O_2N_4.2HCl$. Krystallinisches Pulver.

Alkylderivate des Oxalylhydrazids *s. auch Hptw. Bd. I, S. 1370, Z. 9 v. u. bis S. 1371, Z. 14 v. o.*

s-Dimethyldibutyl-Oxalhydrazid $C_{12}H_{26}O_2N_4 = C_2O_2[NH.N(CH_3).C_4H_9]_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 320). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oxalyldihydrazinoacetal $C_{14}H_{30}O_6N_4 = C_2O_2[N_2H_2.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Stehen einer mit 1 Thl. Oxaläther versetzten, kalten wässerigen Lösung von 2 Thln. Hydrazinoacetal (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 183). — Krystalle (aus verdünnntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Hydrazioxalyl $C_4H_4O_4N_4 = \begin{matrix} CO.NH.NH.CO \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CO.NH.NH.CO \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die mit 1 Vol. Aether überschichtete conc. wässerige Lösung von salzsaurem Oxalhydrazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 223). Beim Erhitzen von salzsaurem Oxalhydrazid auf 150° (C.). — Unlöslich in Alkohol u. s. w., löslich in heissem Vitriolöl. Wird beim Kochen mit conc. Salpetersäure nicht verändert. Liefert mit Salzsäure bei 150° salzsaures Hydrazin.

Semioxamazid $C_2H_5O_2N_3 = NH_2.CO.CO.NH.NH_2$. *Darst.* Man löst 10 g fein gepulvertes Hydrazinsulfat in 100 g Wasser + 9 g Kalilauge, fügt das gleiche Vol. Alkohol hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab, und erwärmt das Filtrat mit 9 g Oxamäthan so lange auf dem Wasserbad, bis letzteres völlig in Lösung gegangen ist. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallbrei wird aus Wasser umkrystallisirt (KERP, UNGER, *B.* **30**, 586). — Glänzende Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 220—221° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Säuren und Alkalien, löslich in 400 Thln. Wasser von 19°, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Ag-Lösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt. Verbindet sich leicht mit Aldehyden und manchen Ketonen unter Abspaltung von Wasser zu Semioxamazonen, welche durch Erwärmen mit Säuren leicht wieder in die Componenten zerlegt werden. Liefert, 2 Stunden auf 145° erhitzt, eine Säure $(C_2H_2O_2N_2)x$, deren Ag-Salz $C_2HO_2N_2Ag$ ziemlich lichtbeständig ist. — $C_2H_5O_2N_3.HCl$. Lange, farblose Nadeln. — $(C_2H_5O_2N_3)_2.H_2SO_4$. Feine, weisse Nadeln. — $(C_2H_4O_2N_3).CuCl.HCl$. Grosse, tiefblau gefärbte Krystalle. — $(C_2H_4O_2N_3)_2Cu + H_2O$. Grünes Pulver.

Semioxamazidharnstoff $C_3H_6O_3N_4 = C_2H_3N_2O_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Semioxamazid und K-Cyanat (K., U., *B.* **30**, 588). — Feine Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung).

Methylcyclohexanonsemioxamazon $C_9H_{15}O_2N_3 = CH_3.C_6H_9:N.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen molekularer Mengen von Methylcyclohexanon und Semioxamazid (K., U., *B.* **30**, 593). — Nädelchen aus Aetheralkohol. Schmelzp.: 153—154°. Ziemlich schwer löslich. Beim Lösen in heissem Wasser sich zersetzend.

Acetessigestersemioxamazon $C_8H_{13}O_4N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.CO.NH_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Semioxamazid (K., U., *B.* **30**, 592). — Harte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125—127°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich in Wasser und heissem Alkohol.

Carbohydrazimin $C_2H_8N_6 = NH_2.NH.C(:NH).C(:NH).NH.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1330 u. Spl. dazu.*

Cyansemicarbazid $C_4H_{10}O_2N_8 = NH_2.CO.NH.N:C(NH_2).C(NH_2):N.NH.CO.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1329.*

Dicyansemicarbazid $C_3H_5ON_5 = NH_2.CO.NH.N:C(NH_2).CN$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1329.*

2. Malonylhydrazid $C_3H_8O_2N_4 = CH_2(CO.NH.NH_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäureester mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf 120° (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 187). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (RUHEMANN, *B.* **27**, 660). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit salpetriger Säure Malonazid (S. 837) und N_3H. — $C_3H_8O_2N_4.2HCl$. Nädelchen. Schmelzp.: 197° (unter Gasentwickelung).

3. Succinhydrazid, Bernsteinsäurehydrazid $C_4H_{10}O_2N_4 = NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Analog der Bildung von Malonylhydrazid (s. o.) (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 190). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit $NaNO_2$ und Eisessig einen Körper $C_4H_6O_2N_2$ (?).

Verbindung $C_8H_{16}O_4N_6 = C_2H_4<\begin{matrix}CO.NH.NH_2 & NH_2.NH.CO \\ CO.NH ——— & ——NH.CO\end{matrix}>C_2H_4$ (?). *B.* Aus Succinylglycinester und Hydrazinhydrat (Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 445). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. β-Methyladipinsäurehydrazid $C_7H_{16}O_2N_4 = NH_2.NH.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem β-Methyladipinsäureäthylester (S. 301) durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat (Étaix, Freundler, *Bl.* [3] **17**, 806). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 136°. Löslich in Wasser, siedendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

5. Korksäurehydrazid $C_8H_{18}O_2N_4 = (CH_2)_6(CO.NH.NH_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Korksäureester (S. 303) in 2 1/2 Mol.-Gew. nahezu siedendes Hydrazinhydrat (Curtius, Clemm, *B.* **29**, 1166). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Mit salpetriger Säure entsteht Korksäureazid $C_8H_{12}O_2N_6 = (CH_2)_6(CO.N_3)_2$ (Nadeln, Schmelzp.: ca. 25°, leicht löslich in Alkohol u. s. w.), das beim Erwärmen mit absolutem Alkohol Hexamethylendiurethan (S. 714) liefert.

6. Fumarsäurehydrazid $C_4H_8O_2N_4 = C_2H_2(CO.NH.NH_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Fumarsäuredimethylester (Hptw. Bd. I, S. 699) und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, in wässeriger Lösung (Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 451). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 220° (unter Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Salpetrige Säure erzeugt äusserst explosives Fumarazid $C_2H_2(CO.N_3)_2$, das beim Kochen mit absolutem Alkohol in N_2, Acetylendiurethan (S. 714) und wenig N_3H zerfällt.

Acetonfumarylhydrazin $C_{10}H_{16}O_2N_4 = C_2H_2[CO.NH.N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von Fumarylhydrazin mit Aceton (S. 494) (R.). — Krystalle. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Aceton und Fumarylhydrazin.

7. Sec. Maleïnsäurehydrazid $C_4H_4O_2N_2 = C_2H_2<\begin{matrix}CO.NH \\ \vdots \\ CO.NH\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Maleïnsäureanhydrid (S. 323) und Hydrazinhydrat (Curtius, Förstinger, *J. pr.* [2] **51**, 391). Man löst das Product in wenig Wasser, versetzt vorsichtig mit Alkohol und engt ein. — Krystalle. Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in heissem Wasser. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert.

N-Aminomaleïnimid $C_4H_4O_2N_2 = C_2H_2<\begin{matrix}C:N.NH_2 \\ >O \\ CO\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Eintragen von Hydrazinhydrat in eine alkoholische Lösung von Maleïnsäureanhydrid (C., F., *J. pr.* [2] **51**, 389). — Pulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt mit Benzaldehyd in Hydrazinhydrat und Benzalazin (Hptw. Bd. III, S. 38). Liefert ein Acetylderivat. — Kupfersalz. Blaugrün. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Silbersalz. Gelbe, zersetzliche Flocken. Schmelzp.: oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Acetylderivat $C_6H_6O_3N_2 = C_4H_3O_2N_2.C_2H_3O$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: ca. 280° (C., F.).

D. Hydrazide der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

Weinsäurehydrazid $C_4H_{10}O_4N_4 = \begin{matrix}CH(OH).CO.NH.NH_2 \\ \vdots \\ CH(OH).CO.NH.NH_2\end{matrix}$. *B.* Bei 1/2-stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von Weinsäure (S. 394) und Hydrazin (Rothenburg, *B.* **26**, 2058). — Nadeln. Schmelzp.: 182,5—183°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, unlöslich in Aether.

XXXXVI b. Säureazide.

I. Azide der Kohlensäure H_2CO_3.

Stickstoffkohlensäuremethylester $C_2H_3O_2N_3 = CH_3.O.CO.N<\begin{matrix}N \\ \vdots \\ N\end{matrix}$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Stickstoffammonium mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethyl-

ester (Hptw. Bd. I, S. 465), gelöst in Aether (Curtius, Heidenreich, *J. pr.* [2] **52**, 480). — Flüssig. Kp: 102°.

Carbamidsäureazid $CH_2ON_4 = NH_2.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$. *B.* Beim Eintröpfeln unter Kühlung einer $NaNO_2$-Lösung in die Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid (S. 822) + wenig Schwefelsäure (Thiele, Stange, *A.* **283**, 37; vgl. Curtius, Heidenreich, *J. pr.* [2] **52**, 467). Man sättigt mit $(NH_4)_2SO_4$ und extrahirt mehrfach mit Aether. — Beim Eintröpfeln von verdünnter Salzsäure in das auf 45° erwärmte Gemisch aus 2,36 g Hydrazodicarbonamid (S. 847), 2,8 g $NaNO_2$ und 50 g Wasser (Th., St.). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92—93° (Th., St.). Schmelzp.: 97° (C., H.). Verpufft, rasch erhitzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zerfällt schon in der Kälte allmählich in CO_2, NH_3 und N_3H. — $Ag_2.CON_4$. Flockiger, explosiver Niederschlag.

Allophansäureazid $C_2H_3O_2N_5 = NH_2.CO.NH.CO.N_3$. *B.* Aus salzsaurem Aminobiuret (S. 823) und $NaNO_2$ in wässeriger Lösung in der Kälte (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 105). — Fein krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 195° (unter Zersetzung). In Wasser so gut wie unlöslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Aus der alkoholischen Lösung fällt $AgNO_3$ ein weisses, ungemein explosives Silbersalz. Geht beim Kochen mit Wasser in Harnstoff, Kohlensäure und Stickstoffwassersäure über: $NH_2.CO.NH.CO.N_3 + H_2O = NH_2.CO.NH_2 + CO_2 + N_3H$. Beim Kochen mit Alkohol spaltet sich ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure ab, daneben aber bildet sich Allophansäureäthylester (S. 733). Durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak entsteht Allophansäureimid (S. 734).

Guanidincarbonsäureazidchlorhydrat $C_2H_4ON_6.HCl = N_3.CO.NH.C(:NH).NH_2.HCl$. *B.* Beim Behandeln einer conc. wässerigen Lösung von Aminodicyanamidindichlorhydrat (S. 823) mit einer Lösung von wasserfreiem Salpetrigsäureanhydrid in Chloroform (Th., U., *A.* **303**, 112). — Fein krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 157°. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Wasser in Stickstoffwasserstoff, Kohlensäure und Guanidin (S. 637) zerlegt. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht unter Ammoniakabspaltung eine Verbindung $C_4H_{10}O_5N_4$ (Schmelzp.: 187°).

Carbazid, Stickstoffkohlenoxyd $CON_6 = \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>N.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die conc. wässerige, mit 1 Vol. Aether überschichtete Lösung von 1 g salzsaurem Carbohydrazid (S. 830) (Curtius, Heidenreich, *J. pr.* [2] **52**, 472; vgl. *B.* **27**, 2684). Man schüttelt die wässerige Schicht mit Aether aus, und verdunstet die über $CaCl_2$ entwässerten, ätherischen Auszüge im Vacuum. — Lange, durchdringend riechende Spiesse (aus Aether). Explodirt am Lichte und sehr heftig beim Reiben. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aeusserst flüchtig. Die wässerige Lösung zerfällt allmählich in CO_2 und N_3H. Zerfällt beim Kochen mit Anilin und Alkohol in Carbanilid (Hptw. Bd. II, S. 378) und N_3H.

2. Glykolsäureazid $C_2H_3O_2N_3 = CH_2(OH).CO.N_3$. *B.* Aus salzsaurem Glykolhydrazid (S. 834) und $NaNO_2$, unter Kühlung (Curtius, *J. pr.* [2] **52**, 225). — Pyramiden (aus Aether). Verpufft beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in N_3H, N_2 und CO_2. Beim Kochen mit Alkohol entsteht das Urethan $CH_2(OH).NH.CO_2.C_2H_5$ (Schmelzpunkt: 189°).

3. Oxalsäureazid $C_2O_2N_6 = \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>N.CO.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$. *B.* Eine Lösung von 3,84 g salzsaurem Oxalhydrazid (S. 834) in möglichst wenig Wasser wird mit Aether überschichtet und dazu $NaNO_2$ hinzugefügt (Curtius, Burkhardt, *J. pr.* [2] **58**, 232). — Krystallinische Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 96—97°. Lagert sich bei Behandlung mit Wasser nicht um, sondern wird verseift.

4. Malonsäureazid $C_3H_2O_2N_6 = CH_2(CO.N_3)_2$. *B.* Aus Malonhydrazid (S. 835) und salpetriger Säure (Curtius, *J. pr.* [2] **52**, 224). — Explosives Oel. Beim Eindampfen mit Alkohol entsteht Methylendiurethan (S. 713).

5. Bernsteinsäureazid, Succinazid $C_4H_4O_2N_6 = N_3.CO.CH_2.CH_2.CO.N_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die mit 1 Mol.-Gew. Aether überschichtete, conc. wässerige Lösung von salzsaurem Succinhydrazid (S. 835) (Curtius, *J. pr.* [2] **52**, 221). — Prismen (aus Aether). Explodirt beim Erhitzen. Leicht

löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, N_2 und Aethylenharnstoff (?). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Aethylendiurethan (S. 714).

6. β-Methyladipinsäureazid $C_7H_{10}O_2N_6 = N_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.N_3$. *Darst.* Aus dem Hydrazid (S. 836) durch Einwirkung von Natrium-Nitrit und Essigsäure (Étaix, Freundler, *Bl.* [3] **17**, 806). — Braunes, schweres Oel. Erstarrt nicht bei — 10°.

XXXXVII. *Amidoxime (*S 1483—1487*).

1. *Methenylamidoxim, Isuretin $CH_4ON_2 = NH_2.CH:N.OH$ (*S. 1483—1484*). *Darst.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von 30 g KCN in 66 ccm Wasser mit 31,5 g $NH_3O.HCl$, gelöst in 60 ccm Wasser, lässt 48 Stunden bei 5° stehen und verdunstet dann an der Luft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht (Nef, *A.* **280**, 320). — Schmelzpunkt: 114—115° (N.).

Methyläther, **Methylisuretin** $C_2H_6ON_2 = NH_2.CH:N.OCH_3$. *B.* Man versetzt eine conc. alkoholische Lösung von KHO mit molekularen Mengen Isuretin und Jodmethyl und lässt 24 Stunden in der Kälte stehen (Biddle, *A.* **310**, 4). — Tafeln (aus niedrig siedendem Ligroïn). Schmelzp.: 40—40,5°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn.

Aethyläther, Aethylisuretin $C_3H_8ON_2 = CH_3N_2O.C_2H_5$. *B.* Aus Isuretin mit Natriumäthylat und C_2H_5J (N., *A.* **280**, 340). Durch Einwirkung molekularer Mengen Jodäthyl und KHO auf eine alkoholische Lösung von Isuretin in der Kälte (B., *A.* **310**, 2). — Oel. Kp: 170—175°. — $(C_3H_8ON_2.HCl)_2.PtCl_4$. Tafeln. Schmelzp.: 153°.

2. *Aethenylamidoxim $C_2H_6ON_2 = CH_3.CH(NH_2):NOH$ (*S. 1484*). *B.* Entsteht auch bei der Destillation von Methenylamidoximessigsäure (S. 678) (Modeen, *B.* **27** Ref., 261).

3a. Isobuttersäureamidoxim $C_4H_{10}ON_2 = (CH_3)_2CH.C(NH_2):NOH$.

Azoisobuttersäureamidoxim $C_8H_{18}O_2N_6 = \begin{matrix}(CH_3)_2C.N{=}{=}{=}N{-}C(CH_3)_2\\ NH_2.C:(NOH)\quad NH_2.C:NOH\end{matrix}$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen der mit der Lösung von 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 2 Mol.-Gew. $NaHCO_3$ in wenig Wasser + Alkohol versetzten Lösung von 1 Mol. Gew. Azoisobuttersäurenitril (S. 806) in absolutem Alkohol (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 34). — Kryställchen (aus wenig alkoholhaltigem Eisessig und viel Ligroïn). Schmelzp.: 154°

7a. Lauramidoxim $C_{12}H_{26}ON_2 = C_{11}H_{23}.C(NH_2):N.OH$. Schmelzp.: 92—92,5° (Eitner, Wetz, *B.* **26**, 2844). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn, sehr wenig in Aether. Verbindet sich mit SO_2.

Lauramidoximschweflige Säure $C_{12}H_{26}O_3N_2S = C_{11}H_{23}.C(NH_2):N.O.SO_2H$ (?). *B.* Bei 1-tägigem Ueberleiten von SO_2 über Lauramidoxim (E., W., *B.* **26**, 2845). — Krystallpulver. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser, Aether, CS_2 und Ligroïn.

7b. Myristamidoxim $C_{14}H_{30}ON_2 = C_{13}H_{27}.C(NH_2):N.OH$. Schmelzp.: 97° (E., W.).

Myristamidoximschweflige Säure $C_{14}H_{30}O_3N_2S = C_{13}H_{27}.C(NH_2):N.O.SO_2H$ (?). *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Myristamidoxim in Benzol (E., W.). — Krystallpulver.

7c. Palmitamidoxim $C_{16}H_{34}ON_2 = C_{15}H_{31}.C(NH_2):N.OH$. Schmelzp.: 101,5—102° (E., W., *B.* **26**, 2845).

Palmitamidoximschweflige Säure $C_{16}H_{34}O_3N_2S = C_{15}H_{31}.C(NH_2):N.O.SO_2H$ (?). *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Palmitamidoxim in Benzol (E., W.). — Krystallpulver. Zerfällt schon im Vacuum in seine Componenten. — $NH_4.C_{16}H_{33}O_3N_2S$. Durch Sättigen der trockenen Säure mit Ammoniakgas (E., W.). Krystallpulver. Verliert an der Luft SO_2.

7d. Stearamidoxim $C_{18}H_{38}ON_2 = C_{17}H_{35}.C(NH_2):N.OH$. Schmelzp.: 106—106,5° (E., W., *B.* **26**, 2845).

Stearamidoximschweflige Säure $C_{18}H_{38}O_3N_2S = C_{17}H_{35}.C(NH_2):N.O.SO_2H$ (?). *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Stearamidoxim in Benzol (E., W.). — Krystallpulver. Unbeständig.

7e. α-Campholenamidoxim $C_{10}H_{18}ON_2$ *s. Verbindung* $C_{10}H_{18}ON_2$, *Hptw. Bd. I, S. 1469, Z. 19 v. o. und Spl. I, S. 811.*

9. *Derivate der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (*S. 1485—1486*).

Oxalmonamidoxim $C_2H_4O_3N_2$ = $CO_2H.C(NH_2):N.OH$. a) ***Syn-Modification*** $\begin{matrix}CO_2H.C.NH_2\\ \ddot{}\\ OH.N\end{matrix}$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 6 g Oxalendiamidoxim (s. u.) mit 100 ccm Normalsalzsäure (Holleman, *R.* **13**, 84; **15**, 148). — Krystallpulver. Schmelzp.: 158° (unter stürmischer Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in Oxalsäure, Ammoniak und NH_3O. $FeCl_3$ bewirkt eine intensive, rothviolette Färbung. Beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid wird Cyanamid (S. 800) gebildet. — $Ag.C_2H_3O_3N_2$. Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

b) ***Anti-Modification*** $\begin{matrix}CO_2H.C.NH_2\\ \ddot{}\\ N.OH\end{matrix}$ („*Hydroxylamid*" *von Schiff, Monsacchi, A.* **288**, *314; vgl. Holleman, R.* **15**, *148*). *B.* Man versetzt die Lösung von 2 Mol.-Gew. NH_3O. HCl mit der alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Kalilauge und versetzt die filtrirte Lösung mit 1 Mol.-Gew. Oxamäthan (S. 758) (Sch., M., *A.* **288**, 314). Man lässt 2 Tage stehen. — Kleine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Bei längerem Erhitzen auf 110° entstehen CO_2 und Harnstoff (S. 725). Schwer löslich in Alkohol, weit mehr in Wasser, leicht in verdünnten Alkalien und Säuren. Wird durch $FeCl_3$ intensiv braunroth gefärbt.

Acetylderivat $C_4H_6O_4N_2$ = $C_2H_3O_3N_2.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 172—174° (unter Zersetzung) (Sch., M.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 105° entsteht Cyanursäure (S. 719). Reagirt sauer.

Benzoylderivat $C_9H_8O_4N_2$ = $C_2H_3O_3N_2.C_7H_5O$. Schmelzp.: 157° (Holleman, *R.* **15**, 149).

***Oxalendiamidoxim** $C_2H_6O_2N_4$ = $HO.N:C(NH_2).C(NH_2):NOH$ (*S. 1485*). Mit Salzsäure (von 20%) entsteht zunächst Oxalmonamidoxim (s. o.). Verbindet sich direct mit conc. Salpetersäure. Salpetrige Säure erzeugt Oxamid (S. 759) (H., *R.* **13**, 83). Wird von rothem Blutlaugensalz + Kalilauge zu NH_3, N_2 und CO_2 oxydirt. — $C_2H_6O_2N_4.2HNO_3$. Glänzende, rhombische Tafeln. Verpufft bei 72°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_2H_6O_2N_4.H_3PO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 70—80° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_2H_6O_2N_4$. $C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 127°.

Amidoxim des Dicyansemicarbazids $C_3H_8O_2N_6$ = $NH_2.CO.NH.N:C(NH_2).C(:NOH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1329.*

9a. Derivate der Malonsäure $C_3H_4O_4$.

Cyanäthenylamidoxim $C_3H_5ON_3$ = $CN.CH_2.C(NH_2):N.OH$. *B.* Man giebt erst 5,25 g $NH_3O.HCl$, gelöst in 8 ccm Wasser, und dann (allmählich) eine conc. $KHCO_3$-Lösung (20 ccm) zu der Lösung von 5 g Malonitril (S. 816) in 5 ccm absolutem Alkohol (Schmidtmann, *B.* **29**, 1168). — Mikroskopische Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 124—127° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem Wasser, in Säuren, Basen und in absolutem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ dunkelroth, durch Kupfervitriol smaragdgrün gefärbt.

Acetylderivat $C_5H_7O_2N_3$ = $CN.CH_2.C(NH_2):N.O.C_2H_3O$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142° (Sch.). Leicht löslich in Wasser, heissem Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Malonendiamidoxim $C_3H_8O_2N_4$ = $CH_2[C(NH_2):N.OH]_2$. *B.* Aus 5 g Malonitril (S. 816), gelöst in 5 ccm absolutem Alkohol, 10,5 g $NH_3O.HCl$, gelöst in 16 ccm Wasser, und 15,2 g $KHCO_3$, gelöst in 40 ccm Wasser (Sch., *B.* **29**, 1169). Man lässt 24 Stunden stehen. — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163—167° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser und in siedendem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Wird durch Kupfervitriol smaragdgrün gefärbt.

Diacetylderivat $C_7H_{12}O_4N_4$ = $CH_2[C(NH_2):N.O.C_2H_3O]_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 153—159°, dabei in Wasser und Malonendiazoximdiäthenyl (s. u.) zerfallend (Sch.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem $CHCl_3$, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Malonendiazoximdiäthenyl $C_7H_8O_2N_4$ = $CH_2\left(C{<}^{N}_{NO}{>}C.CH_3\right)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Malonendiacetyldiamidoxim (s. o.) auf 160° (Sch., *B.* **29**, 1170). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, $CHCl_3$ und Benzol.

Methenylamidoximacethydroxamsäure $(NH_2)(OH.N:)C.CH_2.CO.NH.OH$ s. *Hptw. Bd. I, S. 1219 u. Spl. I, S. 678.*
Methenylamidoximessigsäure $(NH_2)(OH.N:)C.CH_2.CO_2H$, s. *S. 678.*

10. *Succinendiamidoxim $C_4H_{10}O_2N_4 = [.CH_2.C(NH_2):N.OH]_2$ (*S. 1486*). — $C_4H_{10}O_2N_4.2H_3PO_4$. Tafeln. Zersetzt sich bei 133° (Holleman, *R.* **13**, 87). — Pikrat $C_4H_{10}O_2N_4.2C_6H_3O_7N_3$. Lange, gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 197° (H.).

XXXXVIII. *Iminoäther NH:CR.OR₁ und Iminohydrine NH:CR.OH

(*S. 1488—1491*).

Die den Iminoäthern entsprechenden Iminohydrine RC(:NH).OH entstehen nach Eschweiler (D.R.P. 97558; *C.* **1898** II, 527) durch Einwirkung von Wasser auf die freien Imidoäther: $R.C{<}^{NH}_{OR'} + H_2O = R.C{<}^{NH}_{OH} + R'OH$. Dieselben unterscheiden sich von den ihnen isomeren Säureamiden (S. 696 ff.) ausser durch ihren weit höheren Schmelzpunkt auch dadurch, dass sie mit Säuren selbst in wässeriger Lösung beständige Salze bilden. Sie vermögen an Stelle des Hydroxylwasserstoffs Metalle aufzunehmen. — Die Chlorhydrate der Iminoäther sind nach Stieglitz (*Am.* **21**, 101) nicht Ammoniumverbindungen R.C(OR):NR.HCl, sondern enthalten das Halogen an C gebunden: R.CCl(OR)NHR. Durch Einwirkung von Hydrazin auf Iminoäther entstehen zunächst Monohydrazidine $R.C{<}^{NH_2}_{N.NH_2}$, welche durch weitere Zersetzung in Gegenwart von Alkali und Luft in Dihydrotetrazine $R.C{<}^{NH.NH}_{N\text{——}N}{>}C.R$ und Dihydrotriazole $R.C{<}^{NH—}_{N.NH}{>}C.R$ übergehen können. Durch Einwirkung der Imidoäther auf die Monohydrazidine entstehen Dihydrazidine $R.C{<}^{NH_2}_{N}\;{}^{NH_2}_{N}{>}C.R$ (Pinner, *A.* **297**, 221). Einwirkung von Alkyljodiden: Wheeler, *Am.* **23**, 135.

A. *Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-1}N$ (*S. 1488—1489*).

1. *Formiminoäthyläther $C_3H_7ON = NH:CH.O.C_2H_5$ (*S. 1488*). — $*C_3H_7ON.HCl$. Beim Behandeln des in Aether vertheilten Salzes mit festem Natron entsteht Iminoformylcyanid $C_2H_2N_2$ (S. 814).

N-Aethylchlorformiminoäthyläther $C_5H_{10}ONCl = C_2H_5N:CCl.O.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von abgekühltem Unterchlorigsäureäthylester (S. 119) in Aethylisocyanid (S. 819) bei —15° (Nef, *A.* **287**, 301). — Heftig riechendes Oel. Kp: 126°. Kp_{88}: 63°. Zerfällt leicht in C_2H_5Cl und $C_2H_5.N.CO$ (S. 719). Wird von Wasser langsam in CO_2, C_2H_5Cl, $NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (Hptw. Bd. I, S. 1254) und $CO(NH.C_2H_5)_2$ (Hptw. Bd. I, S. 1298) zerlegt.

2. *Acetiminoäthyläther $C_4H_9ON = CH_3.C(:NH).O.C_2H_5$ (*S. 1489*). Spec. Gew., Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Glyciniminoäther $C_4H_{10}ON_2 = NH_2.CH_2.C(:NH).OC_2H_5$. *B.* Das Dichlorhydrat entsteht bei der Einwirkung gesättigter alkoholischer Salzsäure auf salzsaures Aminoacetonitril oder Methylenaminoacetonitril (S. 804) (Curtius, *B.* **31**, 2490). — Dichlorhydrat $C_4H_{10}ON_2.2HCl$. Flimmernde Blättchen. In kaltem Wasser unter Erwärmung löslich. Zerfliesslich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird bei 165° gelbgrau und schmilzt — je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit — bei 170° bis 188° unter Zersetzung. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Diazoessigester (S. 844).

3. *Propioniminoäthyläther $C_5H_{11}ON = C_2H_5.C(:NH).OC_2H_5$ (*S. 1489*). Spec. Gew., Brechungsindices: Br., *Ph. Ch.* **22**, 373.

Salzsaurer Iminoäther der Carbonamidhydrazopropionsäure $C_6H_{14}O_2N_4.2HCl = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).C(:NH).OC_2H_5.2HCl$. *B.* Aus Carbonamidhydrazopropionitril (S. 824) in absolutem Alkohol und trockenem Salzsäuregas (Thiele, Bailey, *A.* **303**, 83). — Schmelzp.: 124—128° (unter stürmischer Zersetzung). Ist sehr hygroskopisch. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Carbonamidhydrazopropionsäureester (S. 824) über.

4. * Butyriminoäther $C_4H_8NO.R$ (*S. 1489*).

Azoisobuttersäureiminomethyläther $C_{10}H_{20}O_2N_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2C & N=N & C(CH_3)_2 \\ CH_3.O.C:NH & & CH_3O.C:NH\end{matrix}$.
B. Das Hydrochlorid entsteht, wenn man 30 g Azoisobuttersäurenitril (S. 806) mit 200 ccm Methylalkohol übergiesst und Salzsäuregas bis zur Lösung einleitet (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 33). — $C_{10}H_{20}O_2N_4.2HCl$. Harte Krystalle. Schmelzp.: 133—134° (unter Zersetzung). Liefert beim Stehen mit Wasser Azoisobuttersäuremethylester (S. 676).

Azoisobuttersäureiminoäthyläther $C_{12}H_{24}O_2N_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2C-N & =N-C(CH_3)_2 \\ C_2H_5O.C:NH & NH:C.OC_2H_5\end{matrix}$. *B.* Wie der entsprechende Methyläther (Th., H.). — $C_{12}H_{24}O_2N_4.2HCl$. Krystallinisch. Schmelzpunkt: 106—107° (unter Zersetzung). Beim Erhitzen entsteht bei 124° schmelzendes Tetramethylbernsteinsäureamid.

6. * Isocapronimidoäthyläther $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH.CH.CH_2.C(:NH).OC_2H_5$ (*S. 1489*). Spec. Gew., Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

6a. Oenanthiminoäther $C_7H_{14}NO.R = CH_3.(CH_2)_5.C(:NH).OR$.

Methyläther $C_8H_{17}ON = C_6H_{13}.C(:NH).OCH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Oenanthonitril (Hptw. Bd. I. S. 1467) und Holzgeist (Pinner, *B.* **28**, 474). — $C_8H_{17}ON.HCl$. Blätter. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Zerfällt mit Wasser in Oenanthsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 435) und NH_4Cl.

Aethyläther $C_9H_{19}ON = C_6H_{13}.C(:NH).OC_2H_5$. *B.* Wie beim Methyläther (P., *B.* **28**, 474). — $C_9H_{19}ON.HCl$. Blätter. Schmelzp.: 67°.

Propyläther $C_{10}H_{21}ON = C_6H_{13}.C(:NH).OC_3H_7$. — $C_{10}H_{21}ON.HCl$. Blätter. Schmelzpunkt: 70° (P., *B.* **28**, 474).

6b. Lauriminoisobutyläther $C_{16}H_{33}ON = C_{11}H_{23}.C(:NH).O.C_4H_9$. — $C_{16}H_{33}ON.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 65—66° (Eitner, Wetz, *B.* **26**, 2840). Leicht löslich in Alkohol.

6c. Myristiminoisobutyläther $C_{18}H_{37}ON = C_{13}H_{27}.C(:NH).O.C_4H_9$. — $C_{18}H_{37}ON.HCl$. Schmelzp.: ca. 69—70° (E., W., *B.* **26**, 2841).

6d. Palmitiniminoisobutyläther $C_{20}H_{41}ON = C_{15}H_{31}.C(:NH).O.C_4H_9$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Kp_{13}: 194° (unter geringer Zersetzung) (E., W., *B.* **26**, 2840). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_{20}H_{41}ON.HCl$. Schmelzpunkt: 73°.

7. * Steariniminoäther $C_{18}H_{36}NO.R = CH_3.(CH_2)_{16}.C(:NH).OR$ (*S. 1489*).

Steariniminoisobutyläther $C_{22}H_{45}ON = C_{17}H_{35}.C(:NH).O.C_4H_9$. — $C_{22}H_{45}ON.HCl$. Schmelzp.: 77—78° (E., W., *B.* **26**, 2840).

B. * Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-1}ON$ (*S. 1489—1490*).

1. * Iminokohlensäure $CH_3O_2N = NH:C(OH)_2$ (*S. 1489—1490*).

S. 1490, Z. 10 v. o. statt: „874" lies: „864".

* Diäthyläther $C_5H_{11}O_2N = NH:C(OC_2H_5)_2$ (*S. 1490*). *B.* Beim Erwärmen von Diiminooxaläther $NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$ (S. 842) oder Cyaniminokohlensäureäther $NH:C(CN).OC_2H_5$ (S. 842) mit Natriumäthylat (Nef, *A.* **287**, 285). Beim Versetzen von Natriumäthylat bei —10° mit einer Lösung von CNCl oder CNBr (S. 799—800) in absolutem Alkohol (N., *A.* **287**, 313). Wird am leichtesten dargestellt durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 80 g NaOH, 80 g KCN, 600 g Wasser und 200 g Alkohol (N.). — Flüssig. Kp: 138—140° (unter geringer Zersetzung). Kp_{36}: 62°. Kp_{744}: 141° (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 2470). D^{23}: 0,948. Spec. Gew., Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in KCNO und Alkohol. Zerfällt bei 200° in Alkohol und Cyanursäuretriäthylester (S. 720). {Liefert mit salzsaurem o-Phenylendiamin} den Aethyläther des o-Phenylenharnstoffs (Hptw. Bd. IV, S. 559).

* Chloriminokohlensäurediäthyläther $C_5H_{10}O_2NCl = (C_2H_5O)_2C:NCl$ (*S. 1490*). Brechungsindices in Lösung: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Aethyliminochlorkohlensäureäthyläther $C_2H_5.N:CCl.O.C_2H_5$ s. *Aethylchlorforminoäthyläther, S. 840.*

* **Bromiminokohlensäurediäthyläther** $C_5H_{10}O_2NBr = (C_2H_5O)_2C:NBr$ (*S. 1490*). *B.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Iminokohlensäureäther mit einer Lösung von Brom in Natronlauge (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 2470). — Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 43°. Leicht löslich in Aether. Brechungsindices in Lösung: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Ia. Derivat der Glykolsäure $CH_2(OH).CO_2H$.

Iminoglykolsäure, Glykoliminohydrin (?) $C_2H_5O_2N = HO.CH_2.C(:NH).OH$ (?). *B.* Neben Nitriloacetonitril (S. 804) und anderen Producten beim Erhitzen von Glykolsäurenitril (S. 812) mit Wasser allein oder unter Zusatz von etwas Formaldehyd auf 130° (Eschweiler, *B.* **30**, 1001). — Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzp.: 160—161° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (100 Thle. Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,1 g). Die wässerige Lösung scheidet mit $CaCl_2$-Lösung schon in der Kälte glykolsaures Calcium (S. 220) aus. — Chlorhydrat. Seideglänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 135° (E., D.R.P. 97558; *C.* **1898** II, 527). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Nitrat. Nadeln. Schmelzp.: 95°. — Sulfat. Blättchen. Zersetzt sich bei 150°.

2. * Derivate der Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1490*).

Iminomilchsäure, Lactiminohydrin (?) $C_3H_7O_2N = CH_3.CH(OH).C(:NH).OH$ (?). Schmelzp.: 135° (E., D.R.P. 97558; *C.* **1898** II, 527). Löslich in 73—74 Thln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Die wässerige Lösung giebt mit $ZnCl_2$ eine Fällung von milchsaurem Zink (S. 222). — Chlorhydrat. Schmelzp.: 162°. — Sulfat. Schmelzp.: 198°.

3. * Derivate der Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2C(OH).CO_2H$ (*S. 1490*).

Iminooxyisobuttersäure, Oxyisobutyroiminohydrin (?) $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2C(OH).C(:NH).OH$ (?). *B.* Durch Zersetzen des freien Oxyisobutyriminoäthyläthers mit Wasser (Eschweiler, D.R.P. 97558; *C.* **1898** II, 527). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 173°. Löslich in 15 Thln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

C. * Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-4}N_2$ und der entsprechenden Halbnitrile $C_nH_{2n-1}O_2.CN$ (*S. 1490—1491*).

I. * Derivate der Oxalsäure (*S. 1490—1491*).

Moniminooxaläthyläther $C_6H_{11}O_3N = NH:C(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln von 48 g Diiminooxaläther (s. u.), gelöst in 240 g Wasser, in 333 g $^1/_{10}$ n-Salzsäure (Nef, *A.* **287**, 283). Man extrahirt wiederholt mit Aether. — Flüssig. Kp: 175° (nicht unzersetzt). Kp_{18}: 73°. Ziemlich löslich in Wasser. Wird von verdünnter Salzsäure sofort in NH_4Cl und Diäthyloxalat (S. 279) zerlegt. Natriumäthylat spaltet sofort in CNNa und $CO(OC_2H_5)_2$ (S. 219).

Cyaniminokohlensäureäthyläther $C_4H_6ON_2 = NC.C(:NH).OC_2H_5$. *B.* Aus Aethylhypochlorit (S. 119) und wässeriger KCN-Lösung bei —10° (Nef, *A.* **287**, 276). Beim Einleiten von Chlorcyan oder Bromcyan (S. 799—800) in eine Lösung von KCN in wässerigem Alkohol (N.). Neben wenig Diiminooxaläther (s. u.) beim Einleiten von Cyan (S. 816) in eine wässerig-alkoholische Lösung von KCN (N., *A.* **287**, 323). — Stechend riechendes Oel. Kp: 133° (nicht unzersetzt). Kp_{20}: 42°. D^{15}: 1,00. Unbeständig. Wird von verdünnter Salzsäure glatt in NH_4Cl und Cyanameisensäureester (Hptw. Bd. I, S. 1217) zerlegt. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in KCN und KCNO; mit verdünnter Natronlauge entsteht bei 0° ausserdem zunächst Diiminooxaläther (s. u.). Auch beim Kochen mit einer Lösung von KCN in wässerigem Alkohol entsteht Diiminooxaläther. Beim Erwärmen mit Natriumäthylat wird Iminokohlensäureäther (S. 841) gebildet. Beim Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. Anilin auf 100° entstehen Cyananilid (Hptw. Bd. II, S. 449), Ammoniak, HCN und Alkohol.

* **Oximinodiäthyläther, Diiminooxaläther** $C_6H_{12}O_2N_2 = NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$ (*S. 1490*). *B.* Beim Vermischen von 45 g Cyaniminokohlensäureäther (s. o.), gelöst in 100 ccm Alkohol, mit 34 g KCN, gelöst in 170 g Wasser, bei 10—20° (Nef, *A.* **287**, 284). Man verdünnt nach 2 Stunden mit viel Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Beim Einleiten von Cyan (S. 816) in Natriumäthylat (N., *A.* **287**, 323). — Kochsalzähnliche Krystalle. Schmelzp.: 38°. Kp_{18}: 69°. Kp_{32}: 80°. Kp: 172° (unter starker Zersetzung). Leicht löslich in Wasser von 25°; beim Abkühlen der Lösung auf 5°

scheidet sich ein Hydrat in Nadeln ab. Zerfällt beim Erwärmen mit Natriumäthylat in NaCN und Iminokohlensäureäther (S. 841). Wird von 1 Mol.-Gew. verdünnter Salzsäure in NH_4Cl und Moniminooxaläther (S. 842) zerlegt.

Ia. Moniminomalondiäthylester $C_7H_{13}O_3N = (CO_2.C_2H_5).CH_2.C(:NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei langsamem Einleiten von Salzsäure unter Kühlung in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Cyanessigester (S. 677) und 1 Mol.-Gew. Alkohol (PINNER, *B.* **28**, 478). — Oel. — $C_7H_{13}O_3N.HCl$. Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 102° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erwärmen in C_2H_5Cl und Malonamidsäureester (S. 763). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Iminomalonamid (S. 763).

4. Diäthylcyanacetiminoäthyläther $C_9H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2C(CN).C(:NH).OC_2H_5$. *B.* Aus Malonsäurenitril (S. 816), Natriumäthylat und C_2H_5J bei 72° (HESSE, *Am.* **18**, 744). — Oel. Kp_{15}: 90—91°. Liefert mit alkoholischer Salzsäure Diäthylcyanessigsäureäthylester (S. 680).

5. Sebaciniminoisobutyläther $C_{18}H_{36}O_2N_2 = C_8H_{16}[C(:NH).O.C_4H_9]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Sebacinsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1479) und 2 Mol.-Gew. Isobutylalkohol mit HCl-Gas bei 0° (EITNER, WETZ, *B.* **26**, 2840). — $C_{18}H_{36}O_2N_2.2HCl$. Schmelzp.: 135° (unter Zersetzung).

D. Iminoäther der Nitrile $C_nH_{2n-7}N_3$.

Iminoäther $(CN)_2CH.C\langle{}^{NH}_{OR}$ sind die Alkoholadditionsproducte des Cyanoforms, siehe S. 819; vgl. HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 647.

XXXXIX. *Diazoverbindungen (*S. 1491—1497*).

Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe.

I. Diazomethan $CH_2\langle{}^{N}_{N}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen (vgl. v. PECHMANN, *B.* **31**, 2640) bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitrosomethylbenzamid (Spl. zu Bd. II, S. 1159), Nitrosomethylurethan (S. 712) u. s. w. (v. P., *B.* **27**, 1888). Beim Erwärmen von 1—5 ccm (1 Vol.) Nitrosourethan mit 40 ccm Aether und 1,2 Vol. methylalkoholischer Kalilauge von 25% (v. P., *B.* **28**, 856). Durch Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrophenylmethylnitrosamin (Hptw. Bd. II, S. 326, Z. 28 v. o.) neben p-Nitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 681) (NÖLTING, *B.* **33**, 101 Anm.). Durch Eintröpfeln bei 0° einer verdünnten Lösung von 5 g Methyldichloramin (S. 597) (in absolutem Aether) in die unter Kühlung mit einer conc. Lösung von Natriummethylat (mit 3,7 g Natrium) in Holzgeist versetzte Lösung von 3,55 g wasserfreiem $NH_3O.HCl$ in wenig Holzgeist (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **28**, 1683). — Gelbes Gas. Verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann gegen 0°. Löslich in Aether. Explodirt heftig bei 200° (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2643). Höchst giftig. Bleicht Kork. Wird von verdünnter Salzsäure sofort in CH_3Cl und N_2 zerlegt. Liefert mit Jod Methylenjodid. Bei der Reduction mit Natriumamalgam + Alkohol wird Methylhydrazin (S. 623) gebildet. Mit anorganischen und organischen Säuren entstehen die entsprechenden Methylester: $R.CO_2H + CH_2.N_2 = R.CO_2.CH_3 + N_2$. Mit HCN entsteht Acetonitril (S. 801). Ist gegen Alkohol einigermassen beständig, verwandelt dagegen Phenole schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Methyläther. Mit p-Toluidin entsteht Methyl-p-Toluidin. Mit Phenylsenföl entsteht 4-Phenylamino-3-Thio-1,2-Biazol (Hptw. Bd. IV, S. 1103). Vereinigt sich in eisgekühlter, ätherischer Lösung mit Acetylen langsam zu Pyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 496) (v. P., *B.* **31**, 2950). Mit Fumarsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 699) entsteht Pyrazolin-4,5-Dicarbonsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494). Beim Zusammenbringen der ätherischen Lösung von Diazomethan und Nitrosobenzol entstehen Glyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. II, S. 453), Azoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334) und Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) (v. P., *B.* **30**, 2875). Ueber die Einwirkung des Diazomethans auf Substitutionsproducte des Nitrosobenzols vgl.: v. P., NOLD, *B.* **31**, 557. Verhalten gegen Nitrokörper vgl.: HEINKE, *B.* **31**, 1395. Verwandelt Phenylnitramin in β-Diazobenzolsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 1529),

Methylnitramin in Dimethylnitramin (S. 599). Spaltet Nitroharnstoff (S. 727) in Cyansäure und Nitramin bezw. Methylirungsproducte derselben (DEGNER, v. P., *B.* **30**, 646).

Diazomethandisulfonsäure $CH_2O_6N_2S_2 = (SO_3H)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Eintragen bei 15—16° von 15 g KNO_2-Lösung von 66% in das Gemisch aus 23 g saurem, aminomethandisulfonsaurem Kalium (S. 654), 34 g Pottasche und 10 g Salzsäure (D: 1,19) (v. PECHMANN, MANCK, *B.* **28**, 2377; D.R.P. 79885; *B.* **28** Ref., 522). Man versetzt nach 10—15 Minuten mit wenig Kalilauge. — $K_2.CO_6N_2S_2 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. Verpufft bei 210°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Verbindet sich direct mit K_2SO_3. Liefert mit HJ Jodmethandisulfonsäure (S. 136). Mit Jod entsteht Dijodmethandisulfonsäure (S. 137). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Ameisensäure, $KHSO_3$ und Methanoltrisulfonsäure (S. 137). Zerfällt bei 130° in Stickstoff und azinmethandisulfonsaures Kalium (s. u.).

Sulfohydrazimethylendisulfonsäure $CH_4O_9N_2S_3 = (SO_3H)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N.SO_3H}$. *B.* Das Salz $K_4.CO_9N_2S_3$ entsteht bei gelindem Erwärmen von 30 Thln. diazomethandisulfonsaurem Kalium mit K_2SO_3 (dargestellt aus 45 Thln. Kalilauge, 1:5) (v. P., M., *B.* **28**, 2380). — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Methanoltrisulfonsäure (S. 137). — $K_4.CO_9N_2S_3 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus heisser, sehr verdünnter Kalilauge). Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in SO_2, H_2SO_4, CO_2, Hydrazinhydrat und Methanoltrisulfonsäure. — $(SO_3K)_2.C:N_2H.SO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Uebersättigen der conc. Lösung des Salzes $K_4.CO_9N_2S_3$ mit Eisessig (v. P., M.). Kleine, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Azinmethandisulfonsäure $C_2H_4O_{12}N_2S_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(SO_3H)_2}{N:C(SO_3H)_2}$. $K_4.C_2O_{12}N_2S_4 + 2H_2O$. *B.* Bei 10—12-stdg. Kochen von, bei 100° im Wasserstoffstrom entwässertem, diazomethandisulfonsaurem Kalium mit Xylol (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2161). — Prismen (aus heissem Wasser). Spaltet beim Kochen mit Wasser SO_2 und Hydrazin ab.

2. Diazoäthan $C_2H_4N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>CH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf ätherische Nitrosoäthylurethanlösung (S. 712) (v. P., *B.* **31**, 2643). — Dem Diazomethan ganz ähnlich; die ätherische Lösung ist dunkler gelb gefärbt, als die des Diazomethans.

* Diazosäuren (*S. 1491—1497*).

1. * Diazoessigsäure $C_2H_2O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>CH.CO_2H$ (*S. 1492—1494*). *B.* Durch Behandeln einer Lösung von isonitraminessigsaurem Natrium (S. 672), bei 0° mit Natriumamalgam (TRAUBE, *B.* **29**, 668). Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum krystallisirt das Natriumsalz aus. — Na.Ā. Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, äusserst leicht in Wasser. Beständig in alkalischer Lösung. Säuren, selbst CO_2, bewirken sofort Zersetzung unter Stickstoffentwickelung. Auch auf Zusatz von Bleizucker erfolgt Zersetzung und Stickstoffentwickelung.

* Methylester $C_3H_4O_2N_2 = C_2HO_2N_2(CH_3)$ (*S. 1492*). — $(CN_2.CO_2.CH_3)_2.Hg$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von ½ Mol.-Gew. gelbem HgO in 2 g Diazoessigsäuremethylester (BUCHNER, *B.* **28**, 218). Man extrahirt mit siedendem Aether. Schwefelgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 123° (unter geringer Zersetzung). Löslich in ca. 200 Thln. siedenden Aethers. Zersetzt sich am Sonnenlicht. Verdünnte Salzsäure entwickelt schon in der Kälte allen Stickstoff in freiem Zustande. Zerfällt beim Stehen mit Wasser in Stickstoff, Hg, Oxalsäure, Glykolsäure und Holzgeist.

* Aethylester $C_4H_6O_2N_2 = C_2HN_2O_2.C_2H_5$ (*S. 1492*). *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf salzsauren Glyciniminoäther (S. 840) (CURTIUS, *B.* **31**, 2492). — Zur Darstellung vgl.: JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 775. — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Bei der Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht Hydraziessigsäure (S. 674). Mit Kaliumsulfitlösung entsteht das Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonsäureäthylesters (Hptw. Bd. IV, S. 486). Mit Benzylalkohol entsteht Benzylglykolsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1051), mit Hippursäure Hippurylglykolsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1184). Liefert mit Oxalsäure Oxalylglykolsäureester (S. 280) und mit Bernsteinsäure Succinylglykolsäureester (S. 284). Liefert mit Pyrrol und N-Methylpyrrol bei 120° Stickstoff und N-Methylpyrrolessigester (Spl. zu Bd. IV, S. 85) (PICCININI, *R. A. L.* [5] **8 I**, 312). — (CN_2.

$CO_2.C_2H_5)_2.Hg$. *B.* Analog dem Quecksilberdiazoessigsäuremethylester (BUCHNER, *B.* **28**, 216). Schwefelgelbe, trimetrische (MUTHMANN, *B.* **28**, 217) Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 104° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Destilliren mit Wasserdampf, wie auch am Sonnenlicht.

Diazoacetonitril $C_2HN_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!\!:\!>CH.CN$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf salzsaures Aminoacetonitril (S. 804) in geringer Menge (CURTIUS, *B.* **31**, 2491). — Orangegelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14-15}: 46,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Aetherdämpfen. Viel unbeständiger als Diazoessigester. Bräunt sich bald an der Luft und verharzt schliesslich unter schwacher Entwickelung von HCN. In ätherischer Lösung gut haltbar. Riecht, frisch bereitet, acetonitrilähnlich. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute. Verbrennt beim Anzünden mit grosser, leuchtender Flamme. Explodirt heftig in Berührung mit CuO. Das Quecksilbersalz ist explosiv.

* **Triazoessigsäure** (*S. 1493*). *Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Säure ist als* **Bisdiazoessigsäure (C-Dihydrotetrazindicarbonsäure)** $CO_2H.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:N}{N:N}>CH.CO_2H$ *erkannt* (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 58). *Darst.* Das nach {CURTIUS und LANG (*J. pr.* [2] **38**, 582)} erhaltene natronhaltige Salz der Bisdiazoessigsäure wird zur Befreiung von Carbonaten u. s. w. wiederholt zunächst mit Alkohol gewaschen, abgesaugt, mit Wasser zu einem Brei angerührt und wieder abgesaugt; dann verarbeitet man es mit Wasser zu einer Paste, versetzt bei 0° langsam mit 800 ccm eiskalter Schwefelsäure (D: 1,12) und saugt nach 6-stdg. Stehen ab (H., S., *B.* **33**, 71). — Aus ihren Salzen erhält man die Säure immer in ihrer Hydratform und zwar a) beim langsamen Erkalten einer nicht vorher gekühlten wässerigen Lösung in der wasserärmeren Form $C_2H_2N_4(CO_2H)_2 + H_2O$, die sich nicht ganz rein erhalten liess; b) bei niederer Temperatur aus einer gut gekühlten wässerigen Lösung in der wasserreicheren Form $C_2H_2N_4(CO_2H)_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen auf 100° zerfällt dieses Hydrat zwar sehr langsam, aber vollständig in CO_2 und Dihydrotetrazin (s. u.). Die wasserfreie Bisdiazoessigsäure erhält man in geringer Menge aus ihren Hydraten durch Kochen mit absolutem Alkohol (als Hauptproduct entsteht hierbei unter CO_2-Entwickelung Dihydrotetrazin); sie ist ein blassgelbes Pulver, schmilzt bei 180° unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von Dihydrotetrazin, ist in allen Solventien unlöslich und verhält sich beim Erhitzen auf 100° wie ihr Hydrat. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge entsteht die isomere N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1241) und Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure (s. u.). — *Bisdiazoessigsaures Silber $Ag_2.C_4H_2O_4N_4$. Reaction: Beim Uebergiessen des Salzes mit conc. Salpetersäure färbt es sich, wo es mit der Säure direct in Verbindung kommt, tief purpurroth, wo es nur von Dämpfen getroffen wird, dunkelblau. Mit überschüssiger Salpetersäure färbt es sich hellroth und durch Auswaschen mit Wasser dunkelgrün. Der pulverige, silberhaltige Rückstand explodirt beim Erhitzen.

* **Bisdiazoessigsäurediäthylester** (*S. 1493, Z. 13 v. u.*) $C_2H_2N_4(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2H_5O.OC.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:N}{N:N}>CH.CO_2.C_2H_5$ (Molecularformel kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt). *B.* Durch Einwirkung von 90% der berechneten Menge Aethyljodid in 20%iger Benzollösung auf frischgefälltes, ausgewaschenes, aber nicht getrocknetes bisdiazoessigsaures Silber (H., S., *B.* **33**, 72). — Schmelzp.: 113,5°.

* **Dicarbonsäure** $C_5H_6O_4N_6$ (*S. 1494, Z. 20 v. o.*). *Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist nach Hantzsch und Silberrad* [*B.* **33**, *66*] ***Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure** $C_{10}H_{12}O_8N_{12} = C_6H_8N_{12}(CO_2H)_4 =$

```
  CH.CO2H      CH2          CH.CO2H
 N/    \N   N/    \N     N/    \N
 |      |    |           |
 N\    /N -- N\    /N --- N\    /N
  CH.CO2H      CH2          CH.CO2H
```

Darst. Man fügt zu einer auf 100° erhitzten Lösung von 160 Thln. Kalilauge in 120 Thln. Wasser 100 Thle. Diazoessigester, giebt die erhaltene breiige Masse in 57 Thle. Wasser, schüttelt durch, vertreibt den gebildeten Alkohol, wäscht mit Alkohol und fügt zu der öligen Fällung 1/4 ihres Volumens Alkohol und so viel Wasser, dass die beiden Flüssigkeiten sich mischen. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich N-dihydrotetrazindicarbonsaures Kalium neben bisdiazoessigsaurem Kalium ab, in der Mutterlauge bleibt das Kaliumsalz der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure, aus dessen wässeriger Lösung man mittels verdünnter Schwefelsäure bei 0° die freie Säure erhält (H., S., *B.* **33**, 76). — Aus siedendem Wasser lange, farblose, haarartige Nadeln. Schmelzp.: 183° unter Bildung von Bis-

diazomethan (s. u.). Kaum löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser und Eisessig, sehr leicht in Alkalien. — Silbersalz $C_{30}H_{24}O_{36}N_{40}.Ag_{16}$ $= 3Ag_4.C_{10}H_8O_8N_{12}.4Ag.NO_3$. *B.* Man fügt zu einer Lösung der Säure in Natronlauge verdünnte Salpetersäure bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags und versetzt die filtrirte Lösung mit überschüssigem $AgNO_3$. Weisses Pulver.

* **Trimethintriazimid** $C_3H_6N_6$ (*S. 1494, Z. 26 v. o.*). *Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist als* **s-N-Dihydrotetrazin (Iso-Bisdiazomethan)** $C_2H_4N_4$ = $CH\lessgtr\frac{N.NH}{NH.N}\gtrless CH$ *erkannt* (Hantzsch, Silberrad, *B.* **33**, 60). *B.* Durch Erhitzen der Bisdiazoessigsäure (s. o.) auf ihren Schmelzpunkt ({Curtius, Lang ....}, H., S., *B.* **33**, 80). Entsteht als Chlorhydrat aus dem isomeren Bisdiazomethan (s. u.) beim wochenlangen Stehen einer alkoholischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure (H., S.), aus der N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1241) beim Erhitzen mit Salzsäure (H., S.), aus Diformylhydrazin durch Erwärmen auf 160° und Verseifen des entstehenden Products mittels Salzsäure (Pellizzari, *R. A. L.* [5] **8** I, 331). — *Darst.* Ein Gemisch von 1 Thl. trockener, roher Bisdiazoessigsäure wird mit etwa 25 Thln. völlig absolutem Alkohol erhitzt, abfiltrirt und vom Alkohol befreit (Ausbeute erhöht sich bei Zusatz von Zimmtsäureäthylester, der selbst unverändert bleibt) (H., S.). Monoformylhydrazin wird 3 Stunden lang im Oelbad auf 150—210° erhitzt und der Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **75**, 1132). — Zerfliessliche, farblose Nadeln. Schmelzp.: 82—83° (R., St.). Giebt mit $FeCl_3$ Rosafärbung. Giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Methylhydrazin, bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkali s-Dibenzoylhydrazin. $KMnO_4$, Chromsäure und Salpetersäure greifen entweder nicht an oder zerstören es vollständig. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die gut gekühlte wässerige Lösung von Hydrotetrazin wird es zu 1,2,4-Triazolnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1099 u. Spl. dazu) oxydirt (H., S.). — $C_2H_4N_4$. HCl. Farblose Blättchen oder hexagonale Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 151° (H., S.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in anderen Solventien. — $2C_2H_4N_4 + 3HgCl_2$. Farblose Nadeln (R., St.). — $(C_2H_4N_4)_2 + PtCl_4$. Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich. — $C_2H_4N_4.HBr$. Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 136° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. — $C_2H_4N_4.HJ$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 134—135° unter Zersetzung. — Oxalat $C_2H_4N_4.H_2C_2O_4$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 164° unter CO_2-Entwickelung (H., S.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_2H_4N_4.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 194—195° unter Zersetzung (R., St.).

Acetylderivat $C_4H_6ON_4 = CH\lessgtr\frac{N(CO.CH_3).N}{N \text{———} NH}\gtrless CH$. *B.* Bei etwa 3-stdg. Kochen von 1 Thl. Hydrotetrazin mit etwa 20 Thln. Acetylchlorid bis zur völligen Auflösung (Hantzsch, Silberrad, *B.* **33**, 84). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Chloroform.

* **Körper** $C_3H_6N_6$ (*S. 1494, Z. 19 v. u.*). *Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist* * **Bisdiazomethan (C-Dihydrotetrazin)** $C_2H_4N_4 = H_2C\lessgtr\frac{N:N}{N:N}\gtrless CH_2$ (Mol.-Gew. kryoskopisch festgestellt). *B.* Beim Schmelzen der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure (s. o.) unter CO_2-Entwickelung (H., S., *B.* **33**, 79). — Glänzende Krystalle aus Alkoholäther. Schmelzp.: 149°. Beim vorsichtigen Erhitzen in langen, farblosen Nadeln (Schmelzp.: 154°) sublimirend. In der Kälte indifferent gegen Stickoxyde und Säurechloride. Alkoholische Salzsäure isomerirt zu N-Dihydrotetrazin (s. o.).

4. * Kohlensäurederivate (*S. 1495—1496*).

Azodicarbonsäurediäthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_5.CO_2.N:N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung von Hydrazindicarbonsäurediäthylester (S. 822) in conc. Salpetersäure mit $^1/_{10}$ Vol. rother, rauchender Salpetersäure und lässt, unter Wasserkühlung, einige Stunden lang stehen (Curtius, Heidenreich, *B.* **27**, 774; *J. pr.* [2] **52**, 478). Man verdünnt, nach einigen Stunden, mit Wasser und extrahirt mit Aether. — Orangegelbes Oel. Siedet an der Luft nicht unzersetzt. Kp_{13}: 106° (unzersetzt). Flüchtig mit Wasserdämpfen, unter theilweiser Rückbildung von Hydrazindicarbonsäureester. Liefert mit conc. Ammoniak Azodicarbonamid (S. 847). Mit Hydrazinhydrat entsteht Hydrazindicarbonester (S. 822).

Derivate der Hydrazodicarbonsäure HO.CO.NH.NH.CO.OH = $(HO)_2C:N.N:C(OH)_2$ *s. S. 822.*

* **Azodicarbonamid** $C_2H_4O_2N_4 = NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$ (*S. 1495*). *B.* Bei der Oxydation von Hydrazodicarbonamid (s. u.) mit K_2CrO_4 und H_2SO_4 (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 460).

Beim Uebergiessen von Azodicarbonsäurediäthylester (S. 846) mit conc. Ammoniak (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 480).

*__Hydrazodicarbonamid__ $C_2H_6O_2N_4 = NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ (*S. 1495*). *B.* Beim Erhitzen von Semicarbazid (Curtius, Heidenreich, *B.* **27**, 57); auch beim Aufbewahren zerfällt Semicarbazid langsam in Hydrazodicarbonamid mit N_2H_4 (bezw. Ammoniak und Stickstoff) (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 466). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° von 2 Mol.-Gew. Harnstoff mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 468). Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Hydrazinsulfat (Pellizzari, Cuneo, *G.* **24** I, 500). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 245—246° (C., H.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15,5° 0,0238 Thl. (P., C.). Schmelzp.: 250°, dabei in Ammoniak und Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) zerfallend. Mit salpetriger Säure entsteht Carbamidsäureazid (S. 837). Beim Erhitzen mit Anilin wird Hydrazodicarbonphenylimid $C_8H_7N_3O_2$ gebildet. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Azodicarbonamid (s. o.). Giebt beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat p-Urazin (S. 831) (Purgotti, *R. A. L.* [5] **6** I, 415).

Derivate der Hydrazodithiocarbonsäure HS.CS.NH.NH.CS.SH *s. S. 834.*

*__Diazoguanidin__ $CH_5ON_5 = NH:C(NH_2).NH.N:N.OH$ (*S. 1495*). *B.* {....(Thiele, ...)}; D.R.P. 65584; *Frdl.* III, 995). — *Nitrat $CH_4O_3N_6 = NH_2(NH:).C.NH.N:N.NO_3$. Setzt sich mit KCN in Diazoguanidincyanid (s. u.) um (Thiele, Osborne, *B.* **30**, 2867; *A.* **305**, 69).

*__Aminotetrazol__ $CH_3N_5 = NH_2.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.NH}{N.N}{\cdot}$ (Aminotetrazotsäure) (*S. 1496, Z. 5 v. o.*), *s. auch Hptw. Bd. IV, S. 1312.* Ist monomolekular (Wedekind, *B.* **31**, 950). *B.* {....(Thiele, ...)}; D.R.P. 65584; *Frdl.* III, 996. — Elektrische Leitfähigkeit: Baur, *A.* **287**, 249. Zerfällt bei 5-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 205° in CO_2, N_2, NH_3 und Hydrazin.

*__Diazotetrazol__ CN_6 (*S. 1496*). Bei der Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ entstehen Tetrazylhydrazin CH_4N_6, Tetrazol CH_2N_4 und wenig Aminotetrazol. Beim Einleiten von CO_2 in die heisse Lösung des Natriumsalzes in absoluten Alkohol entsteht Tetrazol CH_2N_4 (Thiele, Ingle, *A.* **287**, 243). — Das *Natriumsalz ist eine Isodiazoverbindung, da seine wässerige Lösung mit alkalischem β-Naphtol nicht direct, sondern erst nach dem Ansäuern kuppelt (Th., I.).

XXXXIXa. Triazan-Derivate und Triazen-Derivate (Diazoamido-Verbindungen).

Die Benennung der im Folgenden aufgeführten Verbindungen, welche drei Stickstoffatome an einander gebunden enthalten, gründet sich auf die folgenden Bezeichnungen (Beilstein; vgl. Thiele, Osborne, *A* **305**, 65) für die ihnen zu Grunde liegenden, hypothetischen Stickstoffwasserstoff-Verbindungen:

$$NH_2.NH.NH_2 = \text{Triazan}$$
$$NH:N.NH_2 = \text{Triazen.}$$

Diazoguanidin (Oxytriazencarbonsäureamidin) $NH_2.C(:NH).NH.N:N.OH$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Triazendicarbonsäure-Amidinäthylester $C_4H_9O_2N_5 = NH_2.C(:NH).NH.N:N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des Triazendicarbonsäureamidinimidoäthers (S. 848) und wenig überschüssigen Natriumcarbonat in wässeriger Lösung (Thiele, Osborne, *A.* **305**, 77). — Gelbe Krystallwärzchen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 162°. Giebt mit wässerigem Ammoniak Triazendicarbonsäureamidinamid (S. 848) und liefert beim Waschen mit Alkalien 2 At.-Gew. Stickstoff, beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht daneben etwas Aethylen. Durch längeres Stehen mit Natriumdisulfitlösung entsteht Triazandicarbonamidinester-Sulfonsäure(2) (S. 848). — $C_4H_9O_2N_5.HCl + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird in wässeriger Lösung durch reducirtes Eisen bei Zimmertemperatur in Guanidin und Hydrazincarbonsäureester (S. 822) umgewandelt (Th., O., *A.* **305**, 94).

Triazendicarbonsäure-Amidinamid $C_2H_6ON_6 + H_2O = NH_2.C(:NH).NH.N:N.CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Aus seinem Chlorhydrat (s. u.) durch Ammoniak. Aus dem Triazendicarbonsäureamidinäthylester (S. 848) durch kurzes, schwaches Erwärmen mit wässerigem Ammoniak (Th., O., *A.* **305**, 71). — Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Verpufft bei 139°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt mit $FeSO_4$ und Alkali

rothviolette Färbung, mit ammoniakalischer Cuprosalzlösung eine schwer lösliche Kupferverbindung. Liefert bei der Reduction des Chlorhydrats in wässeriger Lösung mittels Eisenpulvers bei Zimmertemperatur Semicarbazid und Guanidin. Zinkstaub und Chlorammonium reduciren bei 0° zu einer Substanz (anscheinend das entsprechende Triazanderivat NH_2.C(:NH).NH.NH.NH.CO.NH_2), die durch Oxydation das Ausgangsmaterial zurückliefert, aber schon wenige Grade über 0° unter Gasentwickelung zersetzt wird (TH., O., *A.* **305**, 94). Durch Einwirkung von $NaHSO_3$ entsteht Triazandicarbonsäureamidinamid-Sulfonsäure(2) (s. u.). — $C_2H_6ON_6 + AgNO_3$. Fällt aus einer wässerigen Lösung der Base durch $AgNO_3$. Weisse, in heissem Wasser lösliche Flocken, hygroskopisch. — $C_2H_6ON_6$.HCl. Entsteht beim Lösen von Diazoguanidincyanid (5 g) (s. u.) in einem Gemisch aus je 100 ccm Salzsäure und Wasser bei 60—70° und scheidet sich beim Abkühlen als weisses Krystallpulver aus. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 139°. Wird beim Kochen mit Wasser theilweise, vollständig auf Zusatz von Säuren oder Alkalien in N, CO_2, NH_3 und Guanidin gespalten. — $C_2H_6ON_6.HNO_3$. Glänzende Krystallnadeln. Verpufft bei 136°, ohne zu schmelzen.

Diazoguanidincyanid, Triazendicarbonsäure-Amidinnitril, Aminoiminomethyl-Cyantriazen $C_2H_4N_6$ = NH_2.C(:NH).NH.N:N.CN. *Darst.* Eine Lösung von Diazoguanidinnitrat (S. 847) wird mit der berechneten Menge KCN in wässerige Lösung unter Kühlung versetzt (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 69). — Gelblicher Niederschlag. Hellgelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung über 200°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und allen organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien und Wasser. Geht bei längerem Kochen in wässeriger Lösung in Aminotetrazol (S. 847) über unter Abspaltung von HCN. Bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure entsteht das Triazendicarbonsäureamidinamid (s. o.). Giebt in alkalischer Lösung mit $FeSO_4$ rothviolette Farbenreaction. Liefert bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub bei Zimmertemperatur Aminoguanidin (TH., O., *A.* **305**, 94). — $C_2H_4N_6.HNO_3$. Weisse Kryställchen. Schmelzp.: 123° (bei raschem Erhitzen viel höher).

Triazendicarbonsäure-Amidinamidoxim $C_2H_7ON_7$ = NH_2.C(:NH).NH.N:N.C(:NOH).NH_2. *B.* Aus Diazoguanidincyanid (s. o.), Hydroxylaminchlorhydrat und Ammoniak (TH., O.,(*A.* **305**, 75). — Gelbe Krystallmasse. Schmelzp.: 144° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert beim Kochen in wässeriger Lösung Aminotetrazol (S. 847) neben einem sehr hygroskopischen Zersetzungsproducte. Giebt mit $FeSO_4$ in alkalischer Lösung rothbraune Farbenreaction. — $C_2H_7ON_7$.2HCl. Weisser, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 163°. — $C_2H_7ON_7.2HNO_3$. Weisser Niederschlag. Schmelzp.: ca. 80° (Verpuffung). Leicht löslich in Wasser, schwer in HNO_3. — $C_2H_7ON_7.H_2SO_4$. Niederschlag. Schmelzp.: 179°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Triazendicarbonsäure-Amidiniminoäther $C_4H_{10}ON_6$ = NH_2.C(:NH).NH.N:N.C(:NH).O.C_2H_5. *B.* Das Chlorhydrat $C_4H_{10}ON_6$.2HCl entsteht, wenn eine alkoholisch-ätherische Lösung von Diazoguanidincyanid (s. o.) unter Kühlung mit Salzsäuregas behandelt wird, bis das Cyanid in eine weisse, voluminöse, in Wasser lösliche Masse übergegangen ist (TH., O., *A*, **305**, 76). — Schmelzp.: 107—110°. Verliert langsam Salzsäure und zieht an der Luft Feuchtigkeit an unter Bildung des Triazendicarbonsäureamidinäthylesters (s. o.).

Triazendicarbonsäure-Diamidin $C_2H_7N_7$ = NH_2.C(:NH).NH.N:N.C(:NH).NH_2. *B.* Entsteht beim Eintragen von salzsaurem Triazendicarbonsäureamidiniminoäther (1 g) (s. o.) in (5 ccm) alkoholisches Ammoniak (TH., O., *A.* **305**, 79). — Das Carbonat $(C_2H_7N_7)_2$ $H_2CO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ wird aus der wässerigen Lösung der Base durch Na_2CO_3 als hellgelber Niederschlag gefällt. Schmelzp.: 165° (bei 150° Dunkelfärbung). Löslich in kochendem Wasser.

Triazandicarbonsäure-Amidinester-Sulfosäure(2) $C_4H_{11}O_5N_5S$ = NH_2.C(:NH).NH.N(SO_3H).NH.CO_2.C_2H_5. *B.* Bildet sich, wenn eine Lösung von 5 g salzsaurem Triazendicarbonsäureamidiniminoäther (s. o.) in (75 ccm) Wasser, aus welcher der Carbonsäureester durch Na_2CO_3 ausgeschieden ist, mit (25 ccm) käuflicher $NaHSO_3$-Lösung 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen bleibt (TH., O., *A.* **305**, 86). — Filzige Nädelchen. Schmelzp.: 180°. Löslich in 35 Thln. kochenden Wassers. Wird beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in schweflige Säure und Triazendicarbonsäure-Amidinester (s. o.), der weiter 2 Atome N abgiebt, gespalten. Beim Kochen mit Säuren wird der Schwefel quantitativ als Schwefelsäure abgespalten und gleichzeitig ein aus N, CO und Aethylen bestehendes Gasgemisch entwickelt. Wird die Zersetzung durch Salzsäure bewirkt, so sind als Zersetzungsproducte Hydrazin und Guanidin nachzuweisen.

Triazandicarbonsäureamidinamid-Sulfosäure(2) $C_2H_8O_4N_6S$ = NH_2.C(:NH).NH.N(SO_3H).NH.CO.NH_2. *B.* Beim Stehenlassen von mit $NaHSO_3$-Lösung verriebenem Triazendicarbonsäureamidinamid (s. o.) (TH., O., *A.* **305**, 90). — Weisse Nädelchen (aus

Wasser). Schmelzp.: 141°. Spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge schweflige Säure ab. Das dabei zunächst entstehende Triazenderivat verliert dann 2 Atome N. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird die SO_3H-Gruppe als Schwefelsäure abgespalten, während gleichzeitig ein Gemisch von CO und N entwickelt wird (daneben bildet sich auch in geringer Menge Ameisensäure). Erfolgt die Zersetzung durch Salzsäure, so tritt als Zersetzungsproduct Aminoguanidin auf. Brom spaltet ebenfalls schweflige Säure ab, oxydirt diese zu Schwefelsäure, so dass das Sulfat des Triazendicarbonsäureamidinamids (s. o.) ausfällt. — Chlorhydrat $C_2H_8O_4N_6S.HCl + H_2O$. Schmelzp.: 105°. Wird durch Wasser zerlegt und spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in gleicher Weise wie die freie Sulfosäure.

L. *Phosphorverbindungen (*S. 1497—1509*).

A. *Phosphine $C_nH_{2n+3}P$ (*S. 1497—1505*).

Alkyldichlorphosphine $R.PCl_2$ entstehen durch Einwirkung von PCl_3 auf Quecksilberalkyle (S. 854): $HgR_2 + PCl_3 = HgClR + R.PCl_2$ (Guichard, *B.* **32**, 1573). Aus ihnen entstehen durch Einwirkung von Wasser alkylphosphinige Säuren R.PHO.OH, durch Einwirkung von Chlor Alkyltetrachlorphosphine $R.PCl_4$, durch Erhitzen mit Schwefel Alkylsulfochlorphosphine $R.PCl_2S$. Die Alkyltetrachlorphosphine gehen durch Einwirkung von SO_2 in Alkyloxychlorphosphine $R.PCl_2O$, durch Einwirkung von Wasser in Alkylphosphinsäuren $R.PO(OH_2)$ über.

Tetraalkylirte Phosphoniumverbindungen entstehen durch Erhitzen von P_2Hg_3 mit Alkyljodiden unter Druck (Partheil, van Haaren, *Ar.* **238**, 31).

1. *Methylphosphin $CH_5P = CH_3.PH_2$ (*S. 1498*).

***Methylphosphinsäure** $CH_5O_3P = CH_3.PO(OH)_2$ (*S. 1498*). *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder rauchender Salpetersäure auf ihren Diphenylester (Spl. zu Bd. II, S. 660) (Michaelis, Kähne, *B.* **31**, 1050). Durch 12-sdg. Erhitzen von Triäthylphosphit (S. 124) mit CH_3J auf 220°, neben Jodäthyl und Aethylen, sowie geringen Mengen phosphoriger Säure und Phosphorsäure (M., K., *B.* **31**, 1054).

***Trimethylphosphin** $C_3H_9P = (CH_3)_3P$ (*S. 1499*). *B.* Beim 1—2stdg. Erhitzen von PH_4J mit Methyläther (S. 108) auf 120—140° (Fireman, *B.* **30**, 1089).

***Tetramethylphosphoniumhydroxyd** $C_4H_{13}OP = (CH_3)_4P.OH$ (*S. 1499*). *B.* Die HgJ_2-Doppelverbindung des Jodids entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von P_2Hg_3 mit 2 Thln. CH_3J auf 140—150° (Partheil, van Haaren, *Ar.* **238**, 41). Das Jodid entsteht aus PH_4J und Methyläther (S. 108) bei 120—140° (F., *B.* **30**, 1089). — Elektrische Leitfähigkeit der freien Base: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 301. — $(CH_3)_4PCl.HgCl_2$. Weisse Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 249°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — *$[(CH_3)_4PCl]_2.PtCl_4$. Oktaëder aus Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $(CH_3)_4PJ.2HgJ_2$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

2. *Aethylphosphin $C_2H_7P = C_2H_5.PH_2$ (*S. 1499*).

***Aethylphosphorchlorür, Aethyldichlorphosphin** $C_2H_5.PCl_2$ (*S. 1499*). *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberäthyl (S. 854) mit PCl_3 auf 250° (Guichard, *B.* **32**, 1574). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 114—117°. D^{19}: 1,2952. Wird von Wasser unter Bildung von äthylphosphiniger Säure zersetzt. Vereinigt sich mit Chlor zu Aethyltetrachlorphosphin, mit Brom zum Aethyldichlordibromphosphin. Addirt Schwefel zum Aethylsulfochlorphosphin (s. u.).

***Aethylphosphortetrachlorid, Aethyltetrachlorphosphin** $C_2H_5.PCl_4$ (*S. 1499*). *B.* Durch Einleiten von Chlor in gekühltes Aethyldichlorphosphin (G., *B.* **32**, 1576). — Gelbliche, phosphorpentachloridähnliche Masse. Zerfliesst an der Luft zum Aethyloxychlorphosphin. Bei der Einwirkung warmen Wassers entsteht Aethylphosphinsäure. Zerfällt bei ca. 135° in Aethylchlorid, PCl_3 und andere Producte. Reagirt mit SO_2 unter Bildung von Aethyloxychlorphosphin (S. 850).

Aethylphosphinige Säure $C_2H_7O_2P = C_2H_5.HPO.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Aethyldichlorphosphin (s. o.) (G., *B.* **32**, 1575). — Syrupdicke Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. D^{19}: 1,2952. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der alkalischen

Erden, des Bleies und Eisens unlöslich. Zerfällt beim Erhitzen in Aethylphosphin (Hptw. Bd. I, S. 1499) und Aethylphosphinsäure (s. u.).

* **Aethylphosphoroxychlorid, Aethyloxychlorphosphin, Aethylphosphinsäurechlorid** $C_2H_5.POCl_2$ (*S. 1499*). *B.* Durch Einwirkung von SO_2 auf Aethyltetrachlorphosphin (S. 849) (M., B., *B.* **30**, 1008; GUICHARD, *B.* **32**, 1577). — Gelbliche Flüssigkeit von scharfem Geruch. Kp_{50}: 75—78°. D^{20}: 1,1883. Wird von Wasser in Aethylphosphinsäure und von Natriumäthylat in Aethylphosphinsäurediäthylester (s. u.) übergeführt.

Aethylsulfochlorphosphin $C_2H_5.PSCl_2$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tbl. Aethyldichlorphosphin (S. 849) mit 3 Thln. Schwefel auf 120—125° (G., *B.* **32**, 1578). — Gelbliche Flüssigkeit von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch. Kp_{50}: 80—82°. D^{20}: 1,3606. Sehr beständig gegen Wasser. Wird von Alkalien unter Bildung von äthylsulfophosphinsauren Salzen gelöst.

* **Aethylphosphinsäure** $C_2H_7O_3P = C_2H_5.PO(OH)_2$ (*S. 1499*). *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Aethyloxychlorphosphin (s. o.) oder Aethyltetrachlorphosphin (S. 849) (G., *B.* **32**, 1579). — Hygroskopisch.

Diäthylester $C_6H_{15}O_3P = O:P(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Phosphorigsäurediäthylesters (S. 124) mit C_2H_5J (MICHAELIS, BECKER, *B.* **30**, 1006). Aus Aethylphosphinsäurechlorid (s. o.) und Natriumalkoholat (M., B.). — Wasserhelle, nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. D^{21}: 1,025; Kp_{20}: 90—95°. Kp_{760}: 198°. Die wässerige Lösung reducirt $HgCl_2$ nicht.

* **Triäthylphosphin** $C_6H_{15}P = P(C_2H_5)_3$ (*S. 1500*). *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von PH_4J mit Aethyläther (S. 109) auf 160° (FIREMAN, *B.* **30**, 1088). — Bei Anwesenheit von Wasser absorbirt 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin 1 Atom Gew. Sauerstoff, entsprechend der Gleichung $(C_2H_5)_3P + O = (C_2H_5)_3PO$, bei Abwesenheit von Wasser dagegen 1 Mol.-Gew. Sauerstoff. Es activirt bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff, als es selbst aufnimmt (JORISSEN, *Ph. Ch.* **22**, 35; ENGLER, WILD, *B.* **30**, 1673). Ueber die Producte der Autoxydation vgl.: ENGLER, WEISSBERG, *B.* **31**, 3055.

* **Triäthylphosphinoxyd** $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$ (*S. 1501*). Ist sowohl gegen gewöhnlichen Sauerstoff wie gegen Ozon indifferent (ENGLER, WILD, *B.* **30**, 1673).

* **Tetraäthylphosphoniumhydroxyd** $C_8H_{21}OP = (C_2H_5)_4P.OH$ (*S. 1501*). *B.* Neben Triäthylphosphin (s. o.) beim 6-stdg. Erhitzen von PH_4J mit Aethyläther auf 160° (FIREMAN, *B.* **30**, 1088). Aus P_2Hg_3 und C_2H_5J, analog der Methylverbindung (s. o.) (PARTHEIL, VAN HAAREN, *Ar.* **238**, 36). — Physiologische Wirkung: LINDEMANN, *A. Pth.* **41**, 191. — $(C_2H_5)_4PCl.2HgCl_2$. Weisse Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $[(C_2H_5)_4PCl]_2.PtCl_4$. Oktaëder. — $*(C_2H_5)_4PCl.AuCl_3$. Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 179°. — $[(C_2H_5)_4PJ]_2.HgJ_2$. Fast farblose Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 202°. — $(C_2H_5)_4PJ.2HgJ_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117°.

3. * Phosphine C_3H_9P (*S. 1503*).

1) * ***Derivate des Normal-Propylphosphins*** $CH_3.CH_2.CH_2.PH_2$ (*S. 1503*).
S. 1503, Z. 21 v. o. sttatt: „$C_4H_{17}P$“ lies: „$C_7H_{17}P$“.

Propyldichlorphosphin $C_3H_7Cl_2P = CH_3.CH_2.CH_2.PCl_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberpropyl (Hptw. Bd. I, S. 1526) mit PCl_3 auf 250° (GUICHARD, *B.* **32**, 1574). — Flüssig. Kp: 140—143°. D^{19}: 1,1771.

Propyloxychlorphosphin $C_3H_7OCl_2P = C_3H_7.POCl_2$. Flüssig. Kp_{50}: 88—90°. D^{20}: 1,3088 (G., *B.* **32**, 1577).

Propylsulfochlorphosphin $C_3H_7.PSCl_2$. Flüssig. Kp_{50}: 95—98°. D^{20}: 1,2854 (G., *B.* **32**, 1578).

Propylphosphinige Säure $C_3H_9O_2P = C_3H_7.HPO.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Propyldichlorphosphin (s. o.) (G., *B.* **32**, 1575). — Flüssig. D^{13}: 1,1418.

Propylphosphinsäure $C_3H_9O_3P = C_3H_7.PO(OH)_2$. Schuppen. Schmelzp.: 66° (G., *B.* **32**, 1579).

2) * ***Isopropylphosphin*** $(CH_3)_2CH.PH_2$ (*S. 1503*).

Isopropyldichlorphosphin $C_3H_7Cl_2P = (CH_3)_2CH.PCl_2$. Flüssig. Kp: 135—138°. D^{23}: 1,2181 (G., *B.* **32**, 1574).

Isopropyloxychlorphosphin $C_3H_7OCl_2P = (CH_3)_2CH.POCl_2$. Flüssig. Kp_{50}: 82° bis 84°. D^{20}: 1,3018 (G., *B.* **32**, 1577).

Isopropylphosphinige Säure $C_3H_9O_2P = C_3H_7.HPO.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Isopropyldichlorphosphin (s. o.) (G., **32**, 1575). — Flüssig. D^{19}: 1,1891.

* **Isopropylphosphinsäure** $C_3H_9O_3P = C_3H_7.PO(OH)_2$ (*S. 1503*). Schmelzp.: 71° (G., *B.* **32**, 1579).

4. * Isobutylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)_2CH.CH_2.PH_2$ (*S. 1503—1504*).
Isobutyldichlorphosphin $C_4H_9.PCl_2$. Flüssig. Kp: 155—157°. D^{23}: 1,1236 (Guichard, *B.* **32**, 1574).
Isobutyloxychlorphosphin $C_4H_9.POCl_2$. Flüssig. Kp_{50}: 104—108°. D: 1,2333 (G., *B.* **32**, 1577).
Isobutylsulfochlorphosphin $C_4H_9.PSCl_2$. Flüssig. Kp_{50}: 110—113°. D^{20}: 1,2515 (G., *B.* **32**, 1578).
Isobutylphosphinige Säure $C_4H_{11}O_2P = C_4H_9.HPO.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Isobutyldichlorphosphin (s. o.) (G., *B.* **32**, 1576). — Flüssig. D^{23}: 1,074.
* Isobutylphosphinsäure $C_4H_{11}O_3P = C_4H_9.PO(OH)_2$ (*S. 1503*). Schmelzp.: 124° (G., *B.* **32**, 1579).

5. * Isoamylphosphin $C_5H_{13}P = C_5H_{11}.PH_2$ (*S. 1504*). *B.* Durch Erhitzen von Isoamylphosphiniger Säure (s. u.) auf 60—135°, neben Isoamylphosphinsäure (s. u.) (Guichard, *B.* **32**, 1575). — Kp: 106—108°. Wird von Salpetersäure unter Feuererscheinung zu Isoamylphosphinsäure oxydirt.
Isoamyldichlorphosphin $C_5H_{11}.PCl_2$. Flüssig. Kp: 180—183°. D^{23}: 1,1024 (G., *B.* **32**, 1574).
Isoamyloxychlorphosphin $C_5H_{11}.POCl_2$. Flüssig. Kp_{55}: 122—125°. D^{20}: 1,1883 (G., *B.* **32**, 1577).
Isoamylsulfochlorphosphin $C_5H_{11}.PSCl_2$. Flüssig. Kp_{50}: 130—132°. D^{20}: 1,1771 (G., *B.* **32**, 1578).
Isoamylphosphinige Säure $C_5H_{13}O_2P = C_5H_{11}.HPO.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Isoamyldichlorphosphin (s. o.) (G., *B.* **32**, 1576). — Flüssig. Zerfällt bei 60—135° in Isoamylphosphin und Isoamylphosphinsäure. D^{23}: 1,0613. — $C_5H_{12}O_2P.NH_4$. Feinkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_5H_{12}O_2P)_3Fe$. Weisser Niederschlag.
* Isoamylphosphinsäure $C_5H_{13}O_3P = C_5H_{11}.PO(OH)_2$ (*S. 1504*). *B.* Durch Erhitzen von Isoamylphosphiniger Säure auf 60—135°, neben Isoamylphosphin (s. o.). Durch Oxydation des Isoamylphosphins mit Salpetersäure. Durch Einwirkung von Wasser auf Isoamyloxychlorphosphin (s. o.) (G., *B.* **32**, 1575). — Schmelzp.: 166°.
Isoamylphosphinsäureanhydrid (Phosphinopentan) $C_5H_{11}.PO_2$. *B.* Durch Kochen von Isoamyloxychlorphosphin (s. o.) mit Isoamylphosphinsäure in Petroleumäther (G., *B.* **32**, 1580). — Harte Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Benzol, wenig in Petroleumäther.
Isoamylsulfophosphinsäurediäthylester $C_9H_{21}O_2SP = C_5H_{11}.PS(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer Natriumäthylatlösung auf Isoamylsulfochlorphosphin (s. o.) (G., *B.* **32**, 1581). — Hellgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Kp: 250—255° (nicht ganz unzersetzt). D^{20}: 0,9848.

LI. *Arsenverbindungen (*S. 1509—1514*).

A. * Arsine $C_nH_{2n+3}As$ (*S. 1509—1513*).

Die Quecksilberjodiddoppelsalze der hexaalkylirten Diarsoniumverbindungen, $As_2(Alkyl)_6J_2 + 2HgJ_2$, entstehen durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Arsenamalgam, As_2Hg_3, auf höhere Temperatur. Alkyl-Chloride bezw. Bromide geben diese Reaction nicht. Mit feuchtem Ag_2O entstehen aus jenen Diarsoniumdoppelsalzen alkalische Lösungen von hexaalkylirten Diarsoniumhydroxyden, welche leicht CO_2 anziehen (Partheil, Amort, Gronover, *Ar.* **237**, 128).

I. * Methylverbindungen (*S. 1510—1512*).
Dimethylarsin $C_2H_7As = AsH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Kakodylchlorid $As(CH_3)_2Cl$ (s. u.) in ein Gemenge aus platinirtem Zink, Alkohol und Salzsäure (Palmer, *B.* **27**, 1378). — Flüssig. Kp: 36—37°. Entzündet sich an der Luft. Fällt aus Silbernitrat Silber aus.
* Kakodyloxyd $C_4H_{12}OAs_2 = [As(CH_3)_2]_2O$ (*S. 1510*). — *$As(CH_3)_2Cl$ (*S. 1511*). Beim Behandeln mit platinirtem Zink und alkoholischer Salzsäure entstehen Dimethylarsin (s. u.) und Kakodyl (P., *B.* **27**, 1378).
* Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure $C_2H_7O_2As = (HO)AsO(CH_3)_2$ (*S. 1511*). Neutralisationswärme: Imbert, *C. r.* **129**, 1245. Die Lösungen in Wasser reagiren gegen

Helianthin neutral, gegen Phenolphtaleïn sauer. Verhalten im Organismus: I., BADEL, *C. r.* **130**, 581.

*Tetramethylarsoniumjodid $C_4H_{12}JAs = (CH_3)_4AsJ$ (*S. 1512*). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 301.

Hexamethyldiarsoniumhydroxyd $C_6H_{20}O_2As_2 = As_2(CH_3)_6(OH)_2$. *Darst.* Aus $As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2$ (s. Z. 11 v. o.) mittels Ag_2O (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *B.* **31**, 596; *Ar.* **237**, 138). Nur in Lösung bekannt. Zieht begierig CO_2 an. — Salze: Chlorid. Strahlig krystallinisch hygroskopische Masse. — $As_2(CH_3)_6Cl_2 + 2HgCl_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 211°. — $As_2(CH_3)_6Cl_2 + PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Nadeln. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $As_2(CH_3)_6J_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 171° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol. — $As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2$. *Darst.* Durch Einwirkung von CH_3J auf As_2Hg_3 bei 120°. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

2. *Aethylverbindungen (*S. 1512—1513*).

Hexaäthyldiarsoniumhydroxyd $C_{12}H_{32}O_2As_2 = As_2(C_2H_5)_6(OH)_2$. Darstellung und Eigenschaften analog der Methylverbindung (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *B.* **31**, 596; *Ar.* **237**, 139). — $As_2(C_2H_5)_6Cl_2$. Zerfliessliche Nadeln. — $As_2(C_2H_5)_6Cl_2.2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 162°. — $As_2(C_2H_5)_6Cl_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 237°. — $As_2(C_2H_5)_6J_2$. Nadeln. Schmelzp.: 162° (unter Zersetzung). — $As_2(C_2H_5)_6J_2.2HgJ_2$. Gelbe, unregelmässig ausgebildete Nadeln. Schmelzp.: 112°.

3. *Propylverbindungen (*S. 1513*).

n-Propylkakodylsäure $C_6H_{15}O_2As = (C_3H_7)_2AsO.OH$. *B.* Bei der Destillation des Hexapropyldiarsoniumhydroxyds (s. u.) (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *B.* **31**, 596; *Ar.* **237**, 135). — Farblose Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 123°.

Tripropylarsinoxyd $C_9H_{21}OAs = (C_3H_7)_3AsO$. *B.* Durch Erhitzen von Hexapropyldiarsoniumhydroxyd (s. u.) (P., A., G., *Ar.* **237**, 136). — $C_9H_{21}OAs.2HgCl_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 60—60,5°.

Hexapropyldiarsoniumhydroxyd $C_{18}H_{44}O_2As_2 = As_2(C_3H_7)_6(OH)_2$. *B.* Durch Einwirkung von feuchtem Ag_2O auf die alkoholische Lösung von $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgJ_2$ (s. Z. 21 v. u. die Darstellung) (P., A., G., *B.* **31**, 597; *Ar.* **237**, 134). — Nur in Lösung bekannt. Zieht begierig CO_2 an. Bei der Destillation der Lösung der Base unter Luftausschluss bilden sich Dipropylarsin und Tripropylarsinoxyd (s. o.): $As_2(C_3H_7)_6(OH)_2 = As(C_3H_7)_2H + As(C_3H_7)_3O + C_3H_7OH$; bei Zutritt der Luft zu diesen Spaltungsproducten wird statt des Dipropylarsins Dipropylarsinsäure $As(C_3H_7)_2O.OH$ erhalten. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2$. Krystallinische Masse. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2.2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 169°. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen bezw. rothgelbe Säulen. Schmelzp.: 189°. — $As_2(C_3H_7)_6J_2$. Weisse, hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung). — $As_2(C_3H_7)_6J_2.2HgCl_2$. Atlasglänzende Nadeln. — $As_2(C_3H_7)_6J_2.2HgJ_2$. *Darst.* Durch Einwirkung von C_3H_7J auf As_2Hg_3 bei 180°. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 120°. — Das Oxalat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Hexaisopropyldiarsoniumhydroxyd $C_{18}H_{44}O_2As_2 = As_2(C_3H_7)_6(OH)_2$. Darstellung und Eigenschaften wie bei der Normal-Propylverbindung (P., A., G., *B.* **31**, 597; *Ar.* **237**, 140). — Chlorid. Zerfliessliche Nadeln. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2.2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. — $As_2(C_3H_7)_6J_2$. Nadeln. Schmelzp.: 150° unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $As_2(C_3H_7)_6J_2.2HgJ_2$. Gelblichweisse Nadeln. Schmelzp.: 114°.

3a. Butylverbindungen.

Hexanormalbutyldiarsoniumhydroxyd $C_{24}H_{56}O_2As_2 = As_2(C_4H_9)_6(OH)_2$. Darstellung und Eigenschaften analog der Methylbase (s. o.) (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *B.* **31**, 597; *Ar.* **237**, 141). — $As_2(C_4H_9)_6Cl_2$. Hygroskopische Krystalle. — $As_2(C_4H_9)_6Cl_2 + 2HgCl_2$. — $As_2(C_4H_9)_6Cl_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $As_2(C_4H_9)_6J_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 141° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich. — $As_2(C_4H_9)_6J_2.2HgJ_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109°.

B. *Arsine $C_nH_{2n-1}As$ (*S. 1513*).

Hexaallyldiarsoniumhydroxyd $C_{18}H_{32}O_2As_2 = As_2(C_3H_5)_6(OH)_2$. *Darst.* Durch Einwirkung von Allyljodid (S. 56) auf As_2Hg_3 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das HgJ_2-Doppelsalz; aus diesem erhält man mittels Ag_2O die Base als Oel (PARTHEIL,

Amort, Gronover, *Ar.* **237**, 143). — Salze: Das Chlorid, dessen $HgCl_2$- und Platin-Doppelsalz sind ölig. — $As_2(C_3H_5)_6J_2.2HgJ_2$. Gelbe Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 62,5 – 63°. Leicht löslich in Aceton. — $As_2(C_3H_5)_6J_2.2HgCl_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 72,5°.

LII. *Antimon- und Wismuthverbindungen (*S. 1514—1517*).

A. *Antimonverbindungen (*S. 1514—1516*).

I. *Methylverbindungen (*S. 1514—1515*).

*Antimontetramethyliumhydrat $Sb(CH_3)_4OH$ (*S. 1514*). Elektrische Leitfähigkeit: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 300.

S. 1515, Z. 14 v. o. statt: „223“ lies: „323“.

LIII. *Bor- und Siliciumverbindungen (*S. 1517—1521*).

B. *Siliciumverbindungen (*S. 1518—1521*).

2. *Aethylverbindungen (*S. 1518—1520*).

*Tetraäthylsilicium, Siliconan $C_8H_{20}Si = (C_2H_5)_4Si$ (*S. 1518*). *Darst.* Aus $SiCl_4$, Bromäthyl und Natrium (Kipping, Lloyd, *P. Ch. S.* Nr. 212). — $D_4^{22.3}$: 0,76819. n_D: 1,426 28—1,427 15 (Abati, *G.* **27** II, 452).

Siliciumdibromäthylchlorid $C_4H_8Cl_2Br_2Si = Si(C_2H_4Br)_2Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus 2 Mol.-Gew. Aethylenbromid (S. 41) und 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$, gelöst in Aether, mit 4 Mol.-Gew. Natrium und einigen Tropfen Essigäther (Hart, *J.* **1889**, 1943). — Dunkelbraunes, dickes Oel.

3a. Trimethylensiliciumdichlorid $C_3H_6Cl_2Si = CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>SiCl_2$. *B.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ und 1 Mol.-Gew. 1,3-Dibrompropan (S. 43) mit 2 Mol.-Gew. Natrium und etwas Essigäther (Hart, *J.* **1889**, 1943). — Dickes, dunkelbraunes Oel. Geht an der Luft in festes, unlösliches Trimethylensiliciumoxyd $C_3H_6:SiO$ über.

LIV. *Metallorganische Verbindungen (*S. 1521—1530*).

C. *Magnesiumverbindung (*S. 1522*).

***Magnesiumäthyl** $Mg(C_2H_5)_2$ (*S. 1522*). Einwirkung von Wasser auf Magnesiumäthyl: Fleck, *A.* **276**, 129. Liefert mit Acetylchlorid Trimethylcarbinol.

D. *Zinkverbindungen (*S. 1522—1524*).

I. *Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ (*S. 1522*). *Darst.* Man erwärmt am Kühler CH_3J mit trockenen Zinkspähnen (oder Zinkstaub, vgl.: Simonowitsch, *Ж.* **31**, 38; *C.* **1899** I, 1066) in einer eisernen Flasche (vgl.: Worobjew, *Ж.* **31**, 45; *C.* **1899** I, 1067), die bis auf 4—5 cm mit dem Zink gefüllt ist. Das andere Ende des Kühlers ist mit einem 18 Zoll in Quecksilber eintauchenden Rohr verbunden (Ipatjew, *Ж.* **27**, 364).

2. *Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ (*S. 1522—1523*). *Darst.* Zur Darstellung nach der Zink-Kupfermethode (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1522, Z. 19—24 v. o.) verwendet man ein Metallpräparat, das durch Erhitzen eines Gemisches von 100 g Zinkstaub mit 12 g Kupferoxyd im Wasserstoffstrom auf dunkle Rothgluth bereitet wird (Lachman, *Am.* **19**, 410; **21**, 446). — Ein 150 ccm fassender Kolben (für 100—200 g C_2H_5J) wird mit durch Säure gereinigtem und bei 160° bis 180° im CO_2-Strome vorgetrocknetem Zinkstaub und trockenem Aethyljodid zu gleichen Gewichtstheilen gefüllt, wonach so viel trockene Zinkspähne zugegeben werden, dass sie

die Flüssigkeit überragen. Das obere Ende des mit dem Kolben verbundenen Rückflusskühlers taucht 10—20 cm tief in Quecksilber. Man erhitzt im Wasserbade, dessen Temperatur allmählich von 80° auf 96° gesteigert wird. Zeigen sich im Kühler keine condensirten Tropfen von Jodäthyl mehr, so wird schnell abdestillirt, wobei der Kolben, mit einer dünnen Asbestschicht umkleidet, sich in einer eisernen Schale befindet. Ausbeute: 92%. Dauer: 1½—2 Stunden (SIMONOWITSCH, *Ж.* **31**, 38; *C.* **1899** I, 1066). — Ueber Einwirkung auf Nitro- und Nitroso-Körper vgl.: LACHMAN, *Am.* **21**, 433.

* Dinitroäthylsäure $C_2H_6O_2N_2$ (*S. 1523*). Constitution: $C_2H_5.N(NO).OH$? (vgl.: MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 1523).

3. * Verbindungen $C_6H_{14}Zn$ (*S. 1524*).

2) ***Zinkisopropyl*** $Zn[CH(CH_3)_2]_2$ (*S. 1524*). *Darst.:* BOHM, *Ж.* **31**, 46; *C.* **1899** I, 1067.

F. * Quecksilberverbindungen (*S. 1524—1526*).

1. * Quecksilbermethyl $C_2H_6Hg = Hg(CH_3)_2$ (*S. 1524—1525*). Brechungsquotient: GHIRA, *G.* **24** I, 311. Mol. Verbrennungswärme: 430,8 Cal. bei const. Vol. (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 918). Verhalten gegen Argon und gegen Stickstoff unter der Wirkung dunkler elektrischer Entladungen: B., *C. r.* **129**, 378. Stickstoffperoxyd in Aether erzeugt Imidokohlensäuredioxim (S. 727) und Quecksilbermethylnitrat (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **32**, 3546).

2. * Quecksilberäthyl $C_4H_{10}Hg = Hg(C_2H_5)_2$ (*S. 1525—1526*). Brechungsquotient: GHIRA, *G.* **24** I, 311. Mol. Verbrennungswärme: 733,6 Cal. bei const. Vol. (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 918).

* Quecksilberäthylchlorid $C_2H_5.HgCl$ (*S. 1525*). *B.* Entsteht sehr langsam aus Phenyljodidchlorid (Hptw. Bd. II, S. 73, Z. 8 v. o.) und $Hg(C_2H_5)_2$ in der Kälte (WILLGERODT, *B.* **31**, 921). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 190—193°. Elektrische Leitfähigkeit der freien Base: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 303.

S. 1525, Z. 2 v. u. statt: „A. 92, 97“ lies: „A. 92, 79“.

Polyquecksilberverbindungen.

Ausser den im Folgenden aufgeführten Verbindungen gehören hierher vielleicht auch die Verbindungen von POLECK und THÜMMEL, Hptw. Bd. I, S. 128, Z. 2 v. u., bis S. 129. Z. 7 v. o.

Aethanoxyhexamercabid $C_2H_2O_4Hg_6 = O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}C(Hg.OH).C(Hg.OH){<}{}^{Hg}_{Hg}{>}O$ (oder $O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}CH.Hg.OH$?). *B.* Durch 16-stdg. Kochen einer Lösung von 10 g Natrium in 150 g Sprit mit 40 g fein zerriebenem, gelbem HgO (K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 1904). Bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Verbindungen $O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}C(Hg.NO_3).CO_2H$ oder $(ClHg)_3.C.CO_2H$ (s. u.) (H., *B.* **31**, 2217). — Citronengelbes, am Licht grau werdendes Pulver. Giebt bei 200° Wasser ab (geht in $C_2O_3Hg_6$ über?), wobei es sich dunkelorange färbt, und explodirt heftig bei 230°. Ist eine Base, die sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Salze verwandelt. Entwickelt beim Kochen mit Hydrazin Aethan. — Nitrat $C_2H_4O_4Hg_6(NO_3)_2$. Gelblichweiss. Krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu explodiren. Unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. — Sulfat $C_2H_4O_4Hg_6(HSO_4)_2$. Weisses, fein krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Chlorid $C_2Cl_6Hg_6$. Weiss. Kaum löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines weissen Sublimats. — Cyanid $C_2Hg_4(CN)_2 = (CNHg).C(:Hg).C(:Hg).HgCN$. *B.* Durch Erhitzen des Hydroxyds mit KCN-Lösung. Gelb. Unlöslich. Lichtempfindlich.

Verbindung $C_2Cl_4Hg_3 = (ClHg)_2C{<}_{Hg}{>}CCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Acetylen (S. 21) in eine NaCl-haltige $HgCl_2$-Lösung (H., *B.* **32**, 874). — Weisser Niederschlag. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure viel Aldehyd.

Verbindung $C_2Cl_4Hg_4 = (ClHg)_2C{<}_{Hg}{>}C(Cl).HgCl$. *B.* Durch Kochen von Aethylalkohol mit $HgCl_2$ in Gegenwart von Natriumäthylat oder des Natriumsalzes einer orga-

nischen Säure (H., *B.* **32**, 871). — Glänzende Schuppen, die von NH_3, KCN und Alkalilaugen geschwärzt werden. Ein heisses Gemisch von KCN + NaOH scheidet metallisches Quecksilber ab und entwickelt einen starken Geruch nach Aldehydharz. Durch Kochen mit Alkali bildet sich ein schwarzer, aus Quecksilber und Di- und Trimercuriessigsäure bestehender Rückstand, während Trimercuriessigsäure in Lösung geht. Durch längeres Erhitzen mit HgO und Alkalilauge auf 105—110° wird neben Di- und Trimercuriessigsäure Aethanoxyhexamercarbid (S. 854) erhalten.

Verbindung $C_2J_2Hg_3$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_2HO_4NHg_2$ (s. u.) mit Jodäthyl und Aether auf 80° (H., *B.* **31**, 2216). — Gelb. Schwillt beim Erhitzen stark auf unter Abscheidung von viel Kohle und Bildung eines Sublimats von HgJ_2. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, KJ-Lösung und Salzsäure.

Verbindung $C_2HO_4NHg_2$ = OHC.C(:Hg).$HgNO_3$ oder Hg:C:C(OH).$HgNO_3$?. *B.* Beim Einleiten von Acetylen (S. 21) in mit Salpetersäure angesäuerte $Hg(NO_3)_2$-Lösung oder beim Zufügen alkoholischer Acetaldehydlösung (S. 471) zu letzterer (H., *B.* **31**, 2213, 2784). — Farblose, doppeltbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von gerader Auslöschung (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung gelblicher Nebel. Kaum löslich in Wasser; wird von warmen verdünnten Säuren unter Entwickelung von Aldehyd gelöst. Beim Erwärmen mit Natronlauge oder KCN-Lösung bildet sich viel Aldehydharz. Beim Erwärmen mit verdünnter wässeriger Natronlauge gehen Quecksilber-Substitutionsproducte der Essigsäure in Lösung über und hinterbleibt, neben Quecksilber, ein Gemisch verschiedener Substanzen, darunter das Aethanoxyhexamercabid (S. 854). Bei der Einwirkung von Jodäthyl entsteht eine Verbindung $C_2Hg_3J_2$ (s. o.). Geht bei längerer Einwirkung von Acetylen in die Verbindung $C_2HO_5NHg_3$ (s. u.) über.

Verbindung $C_2HO_5NHg_3 = O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}C{<}{}^{Hg.NO_2}_{CHO}$?. *B.* Durch 2-stdg. Einleiten von Acetylen (S. 21) in verdünnt-salpetersaure HgN_2O_6-Lösung bei Zimmertemperatur (H., *B.* **31**, 2787). — Graustichig-weisses Pulver. In verdünnter Salzsäure löslich unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge Calomel.

Oxydimercuriessigsäure $C_2H_2O_3Hg_2$ = HO.Hg.C(:Hg).CO_2H. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von Natriumacetat mit HgO und starkem Alkali auf 110—120°, neben einem Polymerisationsproduct dieser Säure (s. u.) (H., *B.* **32**, 875). — K-Salz $C_2HO_3Hg_2.K + C_2H_2O_3Hg_2 + 2H_2O$. Gelbes Pulver. Liefert mit 2%iger Salzsäure das Chlorid $(ClHg)_2$ $CH.CO_2H$ und mit verdünnter Salpetersäure das Nitrat NO_3.Hg.C(:Hg).CO_2H, ein gelblich-weisses Pulver.

Polymere Oxydimercuriessigsäure $(C_2H_2O_3Hg_2)_x$ = [HO.Hg.C(:Hg).CO_2H]$_x$. *B.* Neben der monomolekularen Verbindung durch Erhitzen von Natriumacetat mit HgO und conc. Alkali auf 110—120° (H., *B.* **32**, 875). — Bläulich-weisses Pulver. Unlöslich in Alkalien. Giebt mit Salpetersäure das Nitrat [NO_3.Hg.C(:Hg).CO_2H]$_x$, eine gelblich-weisse, krystallinische Masse, die beim Erhitzen versprüht und von heisser Salzsäure oder KCN-Lösung zersetzt wird.

Trimercuriessigsäure. Verbindung $C_2HO_2Cl_3Hg_3 = (ClHg)_3C.CO_2H$?. *B.* Durch Zufügen von Salzsäure zur Lösung, welche durch Zersetzung der Verbindung $C_2HO_4NHg_2$ (s. o.) mit Alkali entsteht (H., *B.* **31**, 2217). — Weisser, pulveriger Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen; verliert leicht CO_2.

Verbindung $C_2HO_3JHg_3 = J.Hg.C\left({<}{}^{Hg}_{Hg}{>}O\right).CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit HgJ_2 und conc. Alkali auf 110° (H., *B.* **32**, 878). — Glänzende, grünstichig-weisse Blättchen. Löslich in heisser KJ-Lösung mit gelber Farbe. Wird von heisser, verdünnter Salzsäure unter theilweiser, von KCN unter völliger Zersetzung gelöst. Beim Erwärmen mit verdünnter $AgNO_3$-Lösung entsteht das Nitrat $NO_3Hg.C(Hg.OH)_2CO_2H$ als gelblich-weisse, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlösliche Krystallmasse, die beim Erhitzen versprüht. — Natriumsalz $C_2O_3JHg_3Na$. Glänzend gelbe Blätter.

Verbindung $C_2HO_6NHg_3 = O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}C(Hg.NO_3).CO_2H$?. *B.* Durch Zufügen von Salpetersäure zu der Lösung, welche durch Zersetzung der Verbindung $C_2HO_4NHg_2$ (s. o.) mit wässeriger, verdünnter Natronlauge entsteht (H., *B.* **31**, 2216). — Weisser, unlöslicher Niederschlag. Verpufft schwach beim Erhitzen.

Verbindung $C_2HO_2Cl_3K_2Hg = ClHg.CHCl.CO_2K + KCl$. *B.* Entsteht beim Kochen von monochloressigsaurem Kalium (S. 167) mit Quecksilberoxyd und Wasser (H., *B.*, **32**, 871, 880). — Weisse, verfilzte Nadeln (aus Sprit). Verdünnte Salzsäure löst zu Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Glykolsäure (S. 220). Natronlauge bildet Natriumglykolat unter Abscheidung von Quecksilberoxyd.

I. * Zinnverbindungen (*S. 1527—1529*).

1. * Methylverbindungen (*S. 1527—1528*).

S. 1527, Z. 20 v. o. statt: „$SnC_4H_6J_2$" lies: „$SnC_2H_6J_2$".

S. 1527, Z. 13 v. u. statt: „$Sn(CH_3)_2Br$" lies: „$Sn(CH_3)_2Br_2$".

* Zinntrimethyljodid $C_3H_9JSn = Sn(CH_3)_3J$ (*S. 1527*). Elektrische Leitfähigkeit von $Sn(CH_3)_3.OH$: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 303.

* Zinntetramethyl $C_4H_{12}Sn = Sn(CH_3)_4$ (*S. 1527—1528*). Brechungsquotient: Ghira, *G.* **24** I, 322

2. * Aethylverbindungen (*S. 1528—1529*).

* Zinndiäthylverbindungen. * Zinndiäthylbromid $Sn(C_2H_5)_2Br_2$ (*S. 1528, Z. 18 v. o.*). Schmelzp.: 63° (Werner, *Z. a. Ch.* **17**, 90). — * Zinndiäthyljodid $Sn(C_2H_5)_2J_2$ (*S. 1528, Z. 8 v. o.*) wird am besten durch mehrfaches Ausfällen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt (W., *Z. a. Ch.* **17**, 82). — Zinndiäthylphosphat $Sn(C_2H_5)_2PO_4H$ bildet farblose Nadeln (W.).

Additionsproducte von Zinndiäthylchlorid, -bromid und -jodid mit Ammoniak und Pyridin (Werner): $SnCl_2(C_2H_5)_2(NH_3)_2$. Amorphes, weisses Pulver. Wird durch Wasser zersetzt. — $SnCl_2(C_2H_5)_2(NC_5H_5)_2$. Grosse, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: gegen 130°. — $SnBr_2(C_2H_5)_2(NC_5H_5)_2$. Prismen. Schmelzp.: gegen 140°. — $SnJ_2(C_2H_5)_2(NH_3)_2$. — $SnJ_2(C_2H_5)_2(NC_5H_5)_2$. Prismen. Schmelzp.: gegen 117°. Sehr unbeständig.

* Zinntriäthyljodid $C_6H_{15}JSn = Sn(C_2H_5)_3J$ (*S. 1528*). $Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$. — $Sn(C_2H_5)_3J$ $2C_5H_{11}NH_2$. — $Sn(C_2H_5)_3J.2C_6H_5NH_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 58° (W., *Z. a. Ch.* **17**, 97).

* Zinnteträthyl $C_8H_{20}Sn = Sn(C_2H_5)_4$ (*S. 1529*). Enthält, nach Ladenburg dargestellt, noch kleine Mengen $Sn(C_2H_5)_3J$, von denen es durch Lösen in Aether und Einleiten von NH_3-Gas befreit wird (Bildung von $Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$) (W., *Z. a. Ch.* **17**, 97). — Vereinigt sich nicht mit Ammoniak.

K. * Bleiverbindungen (*S. 1530*).

2. * Aethylverbindungen (*S. 1530*).

* Bleitriäthyl $Pb_2(C_2H_5)_6$ (*S. 1530*). Ist unreines $Pb(C_2H_5)_4$ (?) (Ghira, *B.* **27** Ref., 78).

* Bleiteträthyl $C_8H_{20}Pb = Pb(C_2H_5)_4$ (*S. 1530*). *B.* Aus Bleinatrium und feuchtem C_2H_5J (Ghira, *G.* **24** I, 44). — Brechungsquotient: Gh., *G.* **24** I, 320).

L. * Wolframverbindungen (*S. 1530*).

* Wolframtetramethyljodid $Wo(CH_3)_4J_2$ (*S. 1530*). Barnett (*Am. Soc.* **21**, 1013) konnte dasselbe nicht wieder erhalten.

Berichtigungen

A) zum I. Bande des Hauptwerkes.

(Erst nach Drucklegung der entsprechenden Seiten des Ergänzungsbandes bekannt geworden.)

Seite 101 Zeile 10 v. u. statt: „*A.* **121**" lies: „*A.* **131**".
„ 103 „ 15 v. o. hinter: „236" füge hinzu: „*A. ch.* [5] **22**, 282".
„ 105 „ 9 v. o. statt: „Aethyljodid" lies: „Aethylbromid".
„ 154 „ 11—9 v. u. ist zu lesen: „Nach SILVA (*B.* **6**, 36; **7**, 953) entstehen bei Gegenwart von Jod, im Sonnenlichte, zwei Chloride $C_6H_{13}Cl$: primäres $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2Cl$ (Kp: 124°) und tertiäres $(CH_3)_2CH.CCl(CH_3)_2$ (Kp: 118°), bei Abwesenheit von Jod neben dem Chlorid $C_6H_{13}Cl$ (Kp: 118°) noch ein Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$ (siedet bei 160°)."
„ 174 „ 16 v. o. statt: „193" lies: „198".
„ 194 „ 26 v. u. statt: „und HJ" lies: „J und P".
„ 234 zwischen Zeile 8 u. 7 v. u. schalte ein: „Nach COMBES und LEBEL (*Bl.* [3] **7**, 551) enthält der aus Mannit über Hexyljodid gewonnene Hexylalkohol hauptsächlich Hexanol (3). Vgl. dagegen WAGNER, *B.* **27**, 1637 Anm."
„ 237 Zeile 16 v. u. statt: „$5\,C_7H_{16}O + H_2O$" lies: „$2\,C_7H_{16}O + H_2O$".
„ 262 „ 20 v. u. hinter: „Siedep.: 203,5—204° (K.)" schalte ein: „207—208° (WÜRTZ, *Bl.* [2] **41**, 362)".
„ 263 „ 30 v. u. füge hinzu: „Kp: 260° (GUSTAVSON, DEMJANOFF, *J. pr.* [2] **39**, 542)."
„ 265 „ 24 v. u. hinter: „(LINNEMANN)" schalte ein: „46,3° (PAWLOW)".
„ 306 „ 13 v. u. statt: „*J.* **1881**, 512" lies: „*C. r.* **92**, 532".
„ 460 „ 16 v. o. statt: „1319" lies: „1379".
„ 554 „ 6 v. o. statt: „Wird bei 100° wasserfrei" lies: „Verliert bei 100° $3\,H_2O$".
„ 597 „ 16—12 v. u.: Der Artikel über „Isoacetessigsäureäthylester" ist zu streichen; s. Spl. I, S. 497: Kohlensäureäthylisoacetonester.
„ 620 „ 24 v. u. vor: „$+ 4\,H_2O$" schalte ein: „$Zn.C_{12}H_{14}O_6 + 2^1/_2\,H_2O$. — $Mn.C_{12}H_{14}O_6$".
„ 636 „ 23 v. o. statt: „KJ" lies: „HJ".
„ 764 „ 21 v. o. statt: „$CR_4R_2.CR_3R_1.CH_2.CO_2.C_2H_5$" lies: „$CR_4R_2.CO.CR_3R_1.CO_2.C_2H_5$".
„ 978 „ 4 v. u. statt: „100 g" lies: „1000 g".
„ 1033 „ 2 v. u. statt: „$CH_3.C(NOH).CO$ ...." lies: „$CH_3.CO.C(:N.OH)$ ...."
„ 1038 „ 6 v. u. nach 475 füge hinzu: „vgl. E. FISCHER, *B.* **23**, 388".
„ 1039 „ 9 v. u. füge hinzu: „Enthält neben Zersetzungsproducten der Formose noch mässige Mengen unzersetzter Formose."
„ 1125 „ 5 v. u. statt: „Nitrosodiäthylin" lies: „Nitrosodiäthylanilin".
„ 1148 „ 13 v. u. füge hinzu: „Entsteht durch Reduction von Dimethylnitramin (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 427)."
„ 1198 „ 29 v. u. hinter: „Krystallmasse" schalte ein: „Schmelzp.: 25—28°. Kp: 245°."
„ 1238 „ 19 v. o. statt: „332" lies: „342".
„ 1264 „ 5 v. u. statt: „Kaliumacetat" lies: „Kaliumcyanat".
„ 1274 „ 12 v. u. statt: „*P.* **25**" lies: „*P.* **15**".
„ 1290 „ 5 v. u. statt: „Salpetersäure" lies: „Salpetersäureester".
„ 1294 „ 32 v. o. statt: „**1866**" lies: „**1865**".
„ 1298 „ 9 v. o. statt: „Nitromethylamin" lies: „Nitrodimethylamin".
„ 1315 „ 21 v. o. statt: „$CO<\begin{matrix}NH.CH.CO_2H\\ \cdot\\ NH.CH.CO_2H\end{matrix}$" lies: „$CO<\begin{matrix}NH.CH.OH\\ \cdot\\ NH.CH.OH\end{matrix}$".
„ 1362 „ 2 v. o. statt: „Oxalsäuredimethylester" lies: „Oxalsäurediäthylester".
„ 1363 „ 29 v. u. statt: „CO_2" lies: „CO".
„ 1371 „ 15 u. 16 v. o. statt: „Hydroxylaminlösung mit (etwas über 3 Mol.) Oxaläther" lies: „Hydroxylaminlösung (etwas über 3 Mol.) mit Oxaläther (1 Mol.)."
„ 1377 „ 10 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 157° (W.)."
„ 1381 „ 1 v. u. statt: „Methylnitrit" lies: „Methylnitrat".
„ 1479 „ 2 v. u. statt: „(S. 975)" lies: „(S. 1221)".

B) zum I. Ergänzungsbande.

„ 24 „ 34 v. o. schalte ein: „C_2Y. Krystallinisch. D^{18}: 4,13. Giebt mit Wasser ein Gasgemisch, das ca. 72% Acetylen enthält (PETTERSSON, *B.* **28**, 2421; MOISSAN, *Bl.* [3] **15**, 1272). — C_2La. Aehnlich dem C_2Y. D^{20}: 5,02 (P.; M., *Bl.* [3] **15**, 1293). — C_2Ce. Krystallinisch.

D: 5,23. Das bei der Zersetzung mit Wasser entstehende Gas enthält mehr als 70 % Acetylen (M., *Bl.* [3] **17**, 261)."

Seite 40 Zeile 8 v. o. statt: „4-Chlor-6-Methylhepten(1)" lies: „4-Chlor-2-Methylhepten(6)".
„ 40 „ 10 v. o. nach 150—155° füge hinzu: „(unter Zersetzung)".
„ 40 nach Zeile 10 v. o. schalte ein: „9. *Chlordekanaphtene *s. Spl. zu Bd. II, S. 16.*"
„ 42 Zeile 17 v. u. statt: „CBr_4Fl_2" lies: „$C_2Br_4Fl_2$".
„ 44 „ 26 v. u. schalte ein: „Kp: 89—90° (BENTLEY, *Soc.* **67**, 265)."
„ 46 „ 16 v. o. statt: „Brom" lies: „PBr_3".
„ 48 „ 13 v. u. statt: „1,2,3,4-Tetrabrom-" lies: „1,2,5,6-Tetrabrom-".
„ 48 „ 13 u. 12 v. u. statt: „$CH_2Br.CBr(CH_3).CHBr.CHBr.CH_2.CH(CH_3)_2$" lies: „$CH_2Br.CBr(CH_3).(CH_2)_2.CHBr.CBr(CH_3)_2$".
„ 48 „ 12 v. u. statt: „-Heptadiën(1,3)" lies: „-Heptadiën(1,5)".
„ 49 „ 4 v. u. füge hinzu: „Kp_{770}: 19,6°".
„ 51 „ 18 v. o. statt: „$CH_3.C.Br$ ∶ $H.C.CH_3$" lies: „$CH_3.C.Br$ ∶ $H.C.CH_3$".
„ 54 „ 22 v. o. statt: „Privatmittheil." lies: „*B.* **24** Ref., 74".
„ 60 „ 7 v. o. schalte ein: „Nitromethan condensirt sich mit aliphatischen Aldehyden zu Nitroalkoholen (HENRY, *C. r.* **120**, 1265; **121**, 210)."
„ 60 „ 18 v. o. schalte ein: „Liefert mit Phenylcarbonimid eine gelbe Verbindung, die mit Säuren bei 138—139° schmelzendes Nitroessigsäureanilid giebt (MICHAEL, *B.* **29**, 1796).
„ 61 „ 1 v. u. bis Seite 62 Zeile 2 v. o.: Die Worte „mit Phenylcarbonimid ...." bis „.... *B.* **29**, 1796" sind zu streichen.
„ 65 „ 18 v. o. statt: „138—139°" lies: „158—159°".
„ 66 „ 21 v. o. statt: „*Ж.* **26**" lies: „*Ж.* **25**".
„ 69 „ 4 v. o. statt: „*Ж.*" lies: „*B.*"
„ 70 nach Zeile 26 v. o. schalte ein: „7. *Nitrononaphten *s. Spl. zu Bd. II, S. 15.*"
„ 75 Zeile 3 v. u. statt: „—4,50°" lies: „—4,25°".
„ 76 „ 7 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: —35,5° (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 132)."
„ 77 „ 6 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: —15° (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 132)."
„ 79 „ 15 v. u. statt: „135°" lies: „13,5°".
„ 95 „ 5 v. o. statt: „Flüssig" lies: „Krystalle. Schmelzp.: 68°."
„ 97 „ 11 v. u. statt: „117°" lies: „171°".
„ 103 „ 3 v. u. statt: „i-Arabinose" lies: „ein Zucker, welcher mit Phenylhydrazin i-Arabinosazon liefert."
„ 109 „ 1 v. u. statt: „Kp_{720}" lies: „Kp_{760}".
„ 121 „ 1 v. u. statt: „499" lies: „419".
„ 125 „ 13 v. o. statt: „0,62 g" lies: „0,52 g".
„ 144 „ 13 v. u. füge hinzu: „Kp_{35}: 120° (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224)."
„ 148 „ 10 v. o.: Die Formel des Hexadiindioldiacetats muss lauten: „$CH_3.CO.O.CH_2.C⋮C.C⋮C.CH_2.O.CO.CH_3$."
„ 150 „ 3 v. o. statt: „*A.* **220**" lies: „*A.* **270**".
„ 155 „ 23 v. o. statt: „$[\alpha]_D$: —16,3°" lies: „$[\alpha]_D$: —17,85°".
„ 158 „ 4 v. u. statt: „1892" lies: „1982".
„ 165 „ 5 v. o. statt: „950°" lies: „95°".
„ 168 „ 28 v. o. statt: „5757" lies: „2757".
„ 169 „ 11 v. u. statt: „103—105°" lies: „103—115°".
„ 172 „ 6 v. u. statt: „**7**, 478" lies: „**7**, 365".
„ 173 „ 22 v. u. füge hinzu: „Kp: 114°".
„ 173 „ 5 v. u. füge hinzu: „Kp: 140—150°".
„ 179 „ 2 v. o. statt: „34—39°" lies: „37—39°".
„ 185 „ 23 v. o. füge hinzu: „Kp_{30}: 123°".
„ 193 „ 13 v. u. statt: „$C_4H_5OCl_2$" lies: „$C_4H_5O_2Cl$".
„ 198 „ 24 v. o. statt: „130" lies: „160—162°".
„ 208 „ 8 v. o. statt: „1671" lies: „2671".
„ 209 „ 10 v. u. schalte ein: „Beim Erhitzen von Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1) mit schwach rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° (GÄRTNER, *A.* **275**, 337)."
„ 217 „ 9 v. o. statt: „$C_{10}H_{32}O_2Br_4$" lies: „$C_{18}H_{32}O_2Br_4$".
„ 222 „ 20 v. u. schalte ein: „Kp_{12}: 46°".
„ 224 „ 18 v. u. statt: „205°(?)" lies: „255° (G., J., *C. r.* **120**, 633)".
„ 225 zwischen Z. 7 u. 8 v. o. schalte ein: „**n-Caproyl-d-Oxybuttersäure-Isobutylester** $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_6H_{11}O).CO_2.C_4H_9$. Kp: 270° $[\alpha]_D$: 16,3° (G., J.).

Seite 240 Zeile 25 v. u. statt: „150—151°“ lies: „50—51°“.
„ 242 „ 8 v. u. statt: „1776“ lies: „1774“.
„ 244 „ 29 v. o. statt: „ein Körper $C_6H_8O_2$“ lies: „Cyclopenten(1)-Carbonsäure(1)“.
„ 244 „ 32—34 v. o.: Der Absatz ist zu streichen, da die Verbindung identisch mit Cyclopenten(1)-Carbonsäure(1) (Spl. I, S. 209) ist.
„ 254 „ 14 v. o. füge hinzu: „*B.* Aus Tetrabromfuran durch freiwillige Oxydation im Sonnenlicht (TORREY, *Am.* **19**, 668).“
„ 254 „ 18 v. o. statt: „Säureanhydrid $C_4H_2Br_2O_2$“ lies: „Anhydrid der Dibromoxycrotonsäure (S. 241)“.
„ 254 „ 8 v. u. füge hinzu: „FREER, *Am.* **17**, 795“.
„ 255 „ 21 v. o. statt: „1673“ lies: „1679“.
„ 258 „ 17—21 v. o. ist zu streichen; vgl. 2,4,4-Trichlor-5-Imino-1-Methylcyclopenten(1)-on(3), Spl. zu Bd. I, S. 1011.
„ 262 „ 8 v. o. statt: „Isocamphoronsäure“ lies: „Oxyisocamphoronsäure“.
„ 262 „ 15 v. u. statt: „$C_7H_{14}O_4$“ lies: „$C_7H_{10}O_4$“.
„ 264 „ 11 v. u. statt: „*A. ch.* [6] **24**, 9“ lies: „*A. ch.* [6] **24**, 91.“
„ 265 „ 5 v. u. in der obersten Zeile der Formel rechts statt: „CH“ lies: „CH_3“.
„ 269 „ 9 v. o. statt: „161°“ lies: „61°“.
„ 271 „ 16 v. o. statt: „$C_5H_5O_3Cl_3$“ lies: „$C_5H_7O_4Cl_3$“.
„ 273 Der Absatz von Z. 27—31 v. o. ist zu streichen!
„ 274 Zeile 6 v. u. schalte ein: „**Diäthylester der activen Dioxystearinsäure** $C_{22}H_{44}O_4 = C_{18}H_{34}O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 98—99°“ (FREUNDLER).“
„ 291 „ 12 v. o. statt: „Kp“ lies: „Kp_{20}“.
„ 305 „ 27 v. u. statt: „131°“ lies: „31°“.
„ 306 „ 10 v. o. schalte ein: „Schmelzp.: 56—57°“.
„ 319 nach Zeile 26 v. o. schalte ein: „3. ***Säure*** $C_7H_{10}O_4$ ***durch Oxydation von Carvenolsäure*** (S. 262). — Krystalle. Schmelzp.: 201—202° (WALLACH, *A.* **305**, 256, 257).“
„ 320 Zeile 8 v. u. statt: „$C_{23}H_{42}O_3$“ lies: „$C_{23}H_{42}O_4$“.
„ 329 „ 18 v. o. statt: „Wird von Acetylchlorid nicht verändert“ lies: „Wird von Acetylchlorid leicht in das Anhydrid übergeführt“
„ 329 „ 22 v. o. statt: „trans-Säure“ lies: „cis-Säure“.
„ 329 „ 26 v. o. streiche den Satz: „Geht sehr leicht in das Anhydrid (Schmelzp.: 75°) über“ und setze dafür: „Wird von Acetylchlorid bei 160° nicht verändert; geht bei wiederholter Destillation an der Luft anscheinend theilweise in das Anhydrid der cis-Säure über.“
„ 330 „ 4 v. o. statt: „Kochen“ lies: „Kochen mit Natronlauge“.
„ 333 „ 3 v. u. statt: „760“ lies: „780“.
„ 342 „ 2 v. u. statt: „725“ lies: „289“.
„ 343 „ 32 v. u. statt: „202“ lies: 2002“.
„ 345 „ 13 v. o. statt: „119—129°“ lies: „119—120°“.
„ 350 „ 21 v. o. statt: „$CO_2H.C.CO.CH$“ in der oberen Zeile der Structurformel lies: „$CO_2H.CH.CO.CH$“.
„ 350 „ 29 v. u. füge hinzu: „$Na.C_{11}H_{15}O_4$“.
„ 364 „ 30 v. u. statt: „96°“ lies: „69°“.
„ 380 „ 2 v. o. vor *B.* schalte ein: „**Diäthylester** $C_{13}H_{22}O_5$“.
„ 380 „ 3 v. o. statt: „976“ lies: „979“.
„ 393 „ 26 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 184°“.
„ 410 „ 24 v. u. statt: „1120“ lies: „1190“.
„ 422 „ 9 v. o. statt: „Dimethylester $C_9H_{10}O_6 = C_7H_4O_6(CH_3)_2$“ lies: „Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_7H_4O_6(C_2H_5)_2$“.
„ 422 „ 14 v. o. streiche „Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_7H_4O_6(C_2H_5)_2$“ und füge das Folgende an den vorangehenden Absatz.
„ 423 „ 21 v. u. statt: „86—87°“ lies: „65—66°“.
„ 433 „ 16 v. u. statt: „352“ lies: „532“.
„ 446 „ 1 v. o. schalte ein: „Schmelzp.: 67°“.
„ 468 „ 1 v. o. schalte ein: „Kp: 185°“.
„ 470 „ 21 v. u. statt: „$Ca.\bar{A} + H_2O$“ lies: „$Ca.\bar{A} + 4H_2O$“.
„ 478 „ 20 v. u. statt: „70—80°“ lies: „79—80°“.
„ 490 zwischen Zeile 19 u. 18 v. u. schalte ein; „**Acetylderivat des Chloroformaldoxims** $CHCl:NO.C_2H_3O$ *s. S. 697.*“
„ 493 Zeile 12 v. u. statt: „346“ lies: „546“.
„ 502 „ 24 v. o. statt: „NH_3“ lies: „NH_3O“.

Seite 509 Zeile 15 v. u. statt: „$C_5H_7O_2Cl_3$“ lies: „$C_5H_7OCl_3$“.
„ 511 „ 19 v. u. statt: „$C_7H_{12}O_2Br_2$“ lies: „$C_7H_{12}OBr_2$“.
„ 515 „ 7 v. o. statt: „einem Körper $C_{10}H_{14}O$ (s. u.)“ lies: „Bicyclopentenpentanon (S. 529)“.
„ 516 „ 7 v. u. füge hinzu: „Durch Destillation von α-Methyladipinsäure (S. 302) mit Aetzkalk (MONTEMARTINI, *C.* **1896** II, 1092).“
„ 518 „ 20 v. u. statt: „*B.* **28**“ lies: „*B.* **29**“.
„ 529 „ 12 v. o. schalte ein: „Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyclopentanons (S. 515) aus adipinsaurem Calcium (HENTSCHEL, WISLICENUS, *A.* **275**, 313).“
„ 532 „ 6 v. o. schalte ein: „Schmelzp.: 67—72°“.
„ 533 „ 19 v. o. vor „Schmelzp.: 195°“ schalte ein: „— $*Cu(C_7H_{11}O_2)_2$:“.
„ 535 „ 19 v. u. statt: „$C_5H_2O_3Br_3$“ lies: „$C_5H_3OBr_3$“.
„ 538 ganz unten füge hinzu: „***Körper** C_5OCl_8 (*S. 1023*) = $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_3$ (?). *B.* Aus Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure (S. 256) und verdünnter Chlorkalklösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 510). — Kp_{25}: 158—159°.“
„ 548 Zeile 7 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 86°“.
„ 555 „ 22 v. o. statt: „$(CH_2)_2$“ rechts unten in der Structurformel lies: „$(CH_3)_2$“.
„ 556 „ 7 v. o. statt: „$C_9H_{15}N$“ lies: „$C_9H_{15}ON$“.
„ 562 „ 16 v. o. statt: „*B.* **32**“ lies: „*B.* **33**“.
„ 568 „ 23 v. u. statt: „154°“ lies: „149°“.
„ 571 „ 13 v. o. hinter: „.... Chitaminsäure (S. 426) schalte ein: „(FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 138).
„ 581 „ 15 u. Zeile 18 v. o. statt: „$C_{11}H_{22}O_{11}$“ lies: „$C_{12}H_{22}O_{11}$“.
„ 589 „ 2 v. o. füge hinzu: „D.R.P. 93111; *C.* **1897** II, 1016“.
„ 594 „ 15 v. o. statt: „$C_{12}H_8O_9$“ lies: „$C_{12}H_{18}O_9$“.
„ 594 „ 19 v. o. statt: „$C_{20}H_{16}O_{13} = C_{12}H_4(CO.CH_3)_4O_9$“ lies: „$C_{20}H_{26}O_{13} = C_{12}H_{14}(CO.CH_3)_4O_9$“.
„ 594 „ 20 v. o. statt: „$C_{19}H_{12}O_{10} = C_{12}H_7(CO.C_6H_5)O_9$“ lies: „$C_{19}H_{22}O_{10} = C_{12}H_{17}(CO.C_6H_5)O_9$“.
„ 596 „ 3 v. u., S. 598 Z. 29 v. u., S. 601 Z. 2 v. o., S. 602 Z. 19 v. o., S. 603 Z. 3 v. o., S. 604 Z. 26 v. o., S. 605 Z. 5 v. u., S. 606 Z. 7 v. o., S. 608 Z. 19 v. o., S. 609 Z. 20 v. o. und S. 610 Z. 27/28 v. o. statt: „HENRY, Privatmittheilung“ lies: „HENRY, *B.* **27** Ref., 579“.
„ 605 „ 28 v. o. statt: „FRANCHIMONT“ lies: „VAN DISSEL“.
„ 605 zwischen Zeile 23 u. 22 v. u. schalte ein: „**Propyl-N-Aethyl-Isonitramin** $C_5H_{12}O_2N_2 = C_2H_5.N_2O.O.C_3H_7$. *B.* Bei der Einwirkung von C_3H_7J auf die Ag-Verbindung des Aethylnitramins (S. 601) (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **17**, 283). — Flüssig. Kp_{20}: 70°. D^{15}: 0,9783.“
„ 606 Zeile 23 v. u. statt: „FRANCHIMONT“ lies: „VAN DISSEL“.
„ 606 „ 16—14 v. u. sind zu streichen.
„ 606 „ 6 v. u. füge hinzu: „*Die Angabe des Hptw.: „Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen“ ist zu streichen.* Vgl. FRANCHIMONT, *R.* **14**, 324.“
„ 619 „ 1 v. o. vor „Schmelzp.:“ schalte ein: „$(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$“.
„ 631 „ 17 v. o. statt: „HENRY, Privatmittheilung“ lies: „HENRY, *B.* **27** Ref., 579“.
„ 674 zwischen Zeile 4 u. 3 v. u. schalte ein: „**Sulfohydrazimethylencarbonsäure** $\begin{matrix}SO_3H.N\\ \cdot\\ NH\end{matrix}>CH.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 486.*
„ 696 Zeile 6 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: +3° (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 137).“
„ 697 zwischen Zeile 6 u. 5 v. u. schalte ein: „**Formylchloridoxim** OH.N:CHCl *s. S. 490*“.
„ 706 zwischen Zeile 10 u. 9 v. u. schalte ein: „**Cyantrimethylencarbonsäureamid** $\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}>C(CN).CO.NH_2$ *s. Spl. zu Bd. I, S. 1479.*“
„ 708 Zeile 28—27 v. u. statt: „Spl. zu Bd. III, S. 500“ lies: „Spl. zu Bd. II, S. 19“.
„ 729 zwischen Zeile 8 u. 9 v. o. schalte ein: „**Oxäthylharnstoff** $C_3H_8O_2N_2 = HO.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Oxäthylamin und KNCO (FRANCHIMONT, *R.* **13**, 488). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 95°. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, sonst schwer löslich. Das Diacetylderivat schmilzt bei 102°, das Benzoylderivat bei 129°.“

